

SÉRIE A, N° 238.

N° D'ORDRE

861.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

M. LOUIS SIMON,

Préparateur à la Faculté des Sciences.

1^{re} THÈSE. — ACTION DES AMINES AROMATIQUES PRIMAIRES SUR
QUELQUES COMPOSÉS CÉTONIQUES DISSYMÉTRIQUES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 16 novembre 1895, devant la Commission d'Examen.

MM. FRIEDEL, *Président.*

DUCLAUX,

PELLAT,

} *Examineurs.*

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS ET FILS, IMPRIMEURS-LIBRAIRES

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,

Quai des Grands-Augustins, 55.

1895



THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

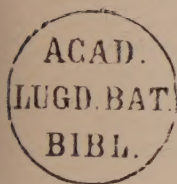
M. LOUIS SIMON,

Préparateur à la Faculté des Sciences.

1^{re} THÈSE. — ACTION DES AMINES AROMATIQUES PRIMAIRES SUR
QUELQUES COMPOSÉS CÉTONIQUES DISSYMÉTRIQUES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 16 novembre 1895, devant la Commission d'Examen.



M. FRIEDEL, *Président.*

DUCLAUX,
PELLAT,

} *Examineurs.*

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS ET FILS, IMPRIMEURS-LIBRAIRES
DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1895

ACADÉMIE DE PARIS.

FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS.

	MM.	
Doyen.....	DARBOUX, Professeur....	Géométrie supér.
Professeur honoraire.....	PASTEUR.	
	DE LACAZE-DUTHIERS..	Zoologie, Anatomie, Physiol. comparée.
	HERMITE.....	Algèbre supérieure.
	TROOST.....	Chimie.
	FRIEDEL.....	Chimie organique.
	TISSERAND.....	Astronomie.
	LIPPMANN.....	Physique.
	HAUTEFEUILLE.....	Minéralogie.
	BOUTY.....	Physique.
	APPELL.....	Mécanique rationn.
	DUCLAUX.....	Chimie biologique.
	BOUSSINESQ.....	Mécanique phys. et expérimentale.
Professeurs.....	PICARD.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	POINCARÉ.....	Calcul des probabi- lités, Physique ma- thématique.
	YVES DELAGE.....	Zoologie, Anatomie, Physiol. comparée.
	BONNIER.....	Botanique.
	DASTRE.....	Physiologie.
	DITTE.....	Chimie.
	MUNIER-CHALMAS.....	Géologie.
	GIARD.....	Zoologie, Évolution des êtres organisés.
	WOLF.....	Astronomie.
	CHATIN.....	Zoologie, Anatomie.
	JOLY.....	Chimie.
Professeurs adjoints.....	PELLAT.....	Physique.
	KOENIGS.....	Cinématique.
	PAINLEVÉ.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
Secrétaire.....	FOUSSEREAU.	

A

MESSIEURS DUCLAUX ET FRIEDEL,

MEMBRES DE L'INSTITUT.

Hommage de reconnaissance
et de respectueux dévouement.

A

MONSIEUR A. JOLY,

DIRECTEUR DU LABORATOIRE DES HAUTES ÉTUDES
DE L'ÉCOLE NORMALE SUPÉRIEURE.

Hommage de respectueuse affection.

PREMIÈRE THÈSE.

ACTION DES AMINES AROMATIQUES

SUR QUELQUES

COMPOSÉS CÉTONIQUES DISSYMMÉTRIQUES

INTRODUCTION.

La découverte de l'isomérisie des oximes, faite presque simultanément, d'une part, par V. Meyer et Golschmiedt (benzildioximes) et, d'autre part, par Beckmann (benzaldoximes) a suscité de nombreuses recherches, destinées à préciser la nature de cette isomérisie. Était-ce une isomérisie de structure ou une isomérisie stéréochimique ou encore une sorte de tautomérisie?

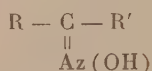
Aujourd'hui le débat est à peu près terminé, au moins sur un point important, et l'on semble admettre généralement que cette isomérisie n'est pas une isomérisie de structure, mais plutôt d'ordre stéréochimique.

Est-ce à dire que la question de fond soit complètement vidée et que l'on soit d'accord sur la façon précise de la concevoir et de l'exposer? Il serait imprudent de l'affirmer et rien n'est au contraire moins précis et moins clair que tout ce qui gît au fond des manières de voir relatives à cette question.

Je n'entreprendrai point ici, ni de démêler ou d'ex-

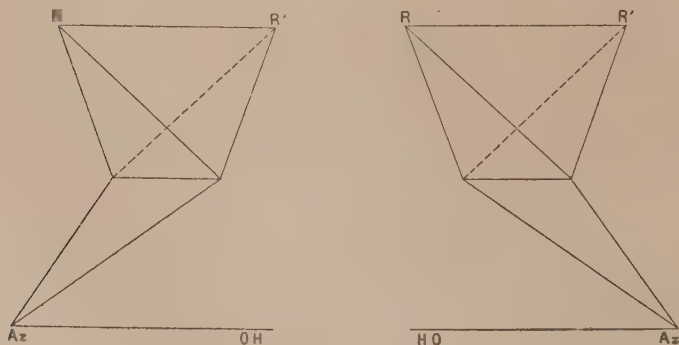
poser, ni de mettre d'accord ou en opposition les différentes opinions professées sur cette isomérisie. Cependant, je veux dire un mot à propos de deux d'entre elles, non pas qu'elles me semblent avoir un caractère plus définitif, mais parce qu'elles ont déterminé l'ensemble de mes recherches.

La théorie de Hantzsch et Werner consiste à considérer dans une oxime (aldoxime ou cétoxime)

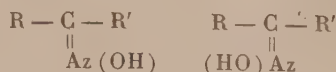


l'azote trivalent doublement lié au carbone, comme susceptible d'asymétrie; si les radicaux R et R' sont distincts, ils constituent, vis-à-vis de l'oxhydryle lié à l'azote, des foyers attractifs d'intensité inégale et, suivant que cet oxhydryle se trouve attiré davantage vers l'un ou l'autre de ces foyers, on a une position ou une autre d'équilibre, correspondant à la possibilité de deux molécules distinctes.

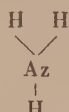
C'est ce que Hantzsch représente géométriquement comme il suit :



ou d'une manière plus schématique :



Dans l'hypothèse de l'atome de carbone tétraédrique, cela signifie que les trois valences de l'azote sont dirigées, non pas dans un plan comme on peut le supposer pour l'ammoniaque, par exemple,



mais suivant les trois arêtes d'un trièdre, la dissymétrie du reste de la molécule intervenant pour attirer l'une des valences hors du plan des deux autres.

La théorie d'Auwers et Meyer déplace la cause de l'isomérisie; d'après ces savants, elle tient à la présence de l'atome d'oxygène; plus exactement, elle est liée à la situation de l'atome d'hydrogène de l'hydroxyle vis-à-vis des zones attractives des deux radicaux R et R', ce qu'on peut schématiser



Plus récemment, Hantzsch et ses collaborateurs ⁽¹⁾ ont obtenu, par l'action de la phénylhydrazine ⁽²⁾ ou de la diphénylhydrazine sur les chlorures correspondant à certaines cétones aromatiques un certain nombre d'exemples de manifestations isomériques, et Hantzsch a fait un rapprochement, souvent artificiel d'ailleurs, entre ces phénomènes isomériques et ceux qui se présentent à propos des oximes.

Il a naturellement schématisé les isomères de la manière

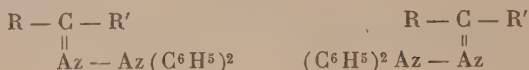
(1) *Berichte*, t. XXVI, p. 9 et suivantes.

(2) Depuis cette époque on a trouvé un autre exemple d'isomérisie dans les phénylhydrazones.

suivante :



pour les phénylhydrazones et



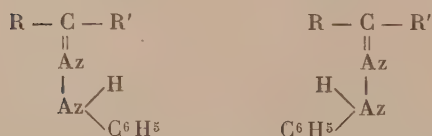
pour les diphénylhydrazones.

Il établissait ainsi entre les deux catégories d'isoméries (oximes et hydrazones) une corrélation qui lui semblait être adéquate aux faits expérimentaux.

Au contraire, on serait conduit, d'après les vues d'Auwers et Meyer, à représenter les isoméries de l'une des manières suivantes :



ou



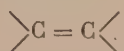
Le premier mode représentatif est contraire à l'existence de l'isomérie des diphénylhydrazones.

Le second mode suppose l'asymétrie très particulière de l'azote, déjà invoquée par Hantzsch pour les oximes, d'après laquelle les valences sont dirigées suivant les arêtes d'un trièdre, et de plus il n'établit aucune analogie entre l'isomérie des oximes et celle des hydrazones.

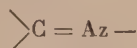
La conception de Meyer a donc l'inconvénient d'être très spéciale sans s'adapter plus étroitement aux faits.

Au contraire, si celle de Hantzsch n'est pas parfaite,

elle a au moins l'avantage d'englober dans une commune explication un plus grand nombre de faits qui paraissent avoir une certaine parenté, et de rattacher l'isomérisie des corps azotés à une autre très importante et beaucoup mieux établie, l'isomérisie des composés éthyléniques, due au groupe purement carboné :



En dernière analyse et, indépendamment de toute conception trop concrète de la molécule, elle conduit à reporter l'origine de l'isomérisie à la présence du groupe commun aux oximes et aux hydrazones



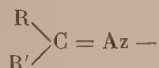
dont on ne peut méconnaître l'analogie avec le précédent. Par une extension toute conventionnelle de cette analogie on est amené à représenter les isomères par les schémas



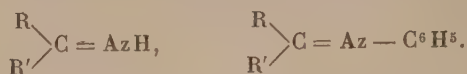
dérivant de ceux par lesquels on représente, par exemple, les acides fumarique et maléique



Si cette manière de voir est exacte et féconde elle doit s'appliquer à toutes les molécules dissymétriques renfermant le groupe caractéristique



et en particulier aux composés iminés ou anilés



Il doit donc se présenter, pour de telles molécules convenablement choisies, des manifestations isomériques analogues à celles rencontrées pour les oximes et les hydrazones.

Au contraire, la théorie de V. Meyer ne rendrait pas compte d'isoméries de ce genre : elle serait en contradiction formelle avec leur découverte.

C'est là l'origine des recherches actuelles.

Je me suis posé le problème de découvrir dans un groupe de composés cétoniques dissymétriques, particulier, des isoméries de cette nature et, comme il semblait moins rationnel de m'adresser aux composés iminés par suite de la légèreté de l'atome d'hydrogène caractéristique, ce sont les composés anilés que j'ai pris comme base d'études.

Y a-t-il ou non des combinaisons anilées stéréoisomères ?

Telle était donc la question.

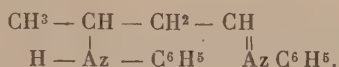
A l'époque où j'ai entrepris ce travail, on connaissait un petit nombre de faits qui pouvaient à la rigueur être interprétés par une isomérie de cette nature. En particulier, d'après Schall, les isoméries des carbodiphénylimides et de leurs homologues devaient être d'ordre stéréochimique. Mais, loin d'être établie solidement, cette conception a paru si hasardée que récemment M. Von Miller a absolument refusé de l'accepter.

Ce savant a, en effet, depuis le commencement de ce travail, publié un Mémoire ⁽¹⁾ dans lequel il annonce

(¹) *Berichte*, t. XXVII, p. 1296 (*Bull. Soc. Chim.*, t. XII, p. 1228; 1894).

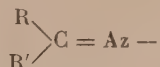
avoir découvert, dans les combinaisons anilées, une isomérisie stéréochimique.

Dans l'action de l'aniline sur l'aldéhyde il se forme, par une sorte d'aldolisation suivie de condensation, le composé suivant



Et c'est ce corps qui se présenterait sous deux formes isomériques.

En outre, après avoir créé cet exemple d'isomérisie, M. Von Miller a cru pouvoir affirmer ⁽¹⁾ que les corps renfermant le groupe caractéristique



ne possèdent pas nécessairement tous la faculté de se présenter sous deux formes isomériques; l'asymétrie de l'azote ne résulterait pas immédiatement de la différence des deux radicaux R et R'. Il a même cru pouvoir donner un criterium expérimental révélant la *symétrie* de l'atome d'azote et lié à la possibilité de fixer sur la double liaison les éléments de l'acide cyanhydrique.

Une telle fixation est-elle possible? L'atome d'azote est symétrique et ne peut donner naissance à aucun isomère stéréochimique.

Une telle fixation est-elle impossible? L'isomérisie géométrique peut au contraire se manifester.

Ce criterium, fondé malheureusement sur un trop petit nombre d'exemples décisifs, expliquerait pourquoi l'isomérisie n'a pas été rencontrée pour la plupart des combi-

(¹) *Berichte*, t. XXVII, p. 1281 (*Bull. Soc. Chim.*, t. XII, p. 1215; 894).

naisons anilées qui fixent les éléments de l'acide cyanhydrique.

C'est avec ce criterium que Von Miller nie la stéréoisomérisie des carbodiphénylimides comme celle des aldoximes grasses signalée (1) par Dunstan et Dymond. Il paraissait donc intéressant d'apporter un document nouveau à ce second côté de la question.

Non seulement la découverte d'un cas isolé d'isomérisie dans les composés anilés ne me paraissait pas suffisant pour renoncer aux recherches déjà commencées, mais encore la vérification du criterium de Von Miller leur apportait un nouvel élément d'intérêt.

Choix de la réaction et du produit de point de départ. — D'après la nature même du problème, le choix de la réaction et des corps à mettre en jeu est loin d'être indifférent.

Au point de vue théorique il paraissait avantageux de soumettre à l'action de l'aniline des composés cétoniques dissymétriques, d'une dissymétrie assez accentuée pour favoriser l'apparition d'isomères, s'il s'en pouvait former, d'une structure atomique assez simple pour qu'on pût interpréter facilement les résultats.

Au point de vue pratique, on devait se préoccuper de satisfaire à plusieurs conditions importantes :

1° La réaction devait se produire à l'abri des causes migratrices, qui habituellement sont capables d'opérer la transformation de l'un des isomères en l'autre, afin de ne pas avoir à craindre la transformation de l'isomère le moins stable en l'isomère le plus stable.

La condensation du composé cétonique avec l'aniline devait donc se produire sans avoir recours à la chaleur, aux acides forts, sulfurique ou chlorhydrique, aux déshydratants tels que l'anhydride acétique ou le chlorure

(1) *Chem. Soc.*, t. XLVI, p. 206 (*Bull. Soc. Chim.*, t. XII, p. 1072).

d'acétyle, aux agents de condensation alcalins ou alcooliques.

2° En outre, la réaction devait, dans ces conditions, se compléter presque intégralement sans réactions accessoires qui pussent faire disparaître l'un des isomères ou empêcher son isolement.

3° Le produit de point de départ devait être entièrement pur afin d'éviter de confondre avec des phénomènes isomériques les effets secondaires produits par les impuretés qui pouvaient le souiller. Enfin, il n'était pas mauvais d'avoir affaire à un composé pour lequel le criterium de Miller fût connu d'avance, afin de confirmer ou d'infirmer le résultat qu'il permettait de prévoir.

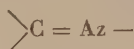
D'après cela, le choix était assez restreint et les exigences nombreuses.

Les dérivés pyruviques $\text{CH}_3\text{-CO-CO}^2\text{R}$ (acide, Chapitre I, et éthers, Chapitre II) m'ont paru satisfaire aux nécessités théoriques (dissymétrie et simplicité de la molécule). J'ai constaté expérimentalement qu'ils convenaient également aux nécessités pratiques.

J'ai réussi à préparer l'acide pyruvique à un état complet de pureté; dans ces conditions, il est cristallisable et fond vers 14° , alors qu'il était considéré jusque-là comme un liquide sirupeux; ses éthers, inconnus pour la plupart, ont été préparés par la méthode d'éthérification directe, sans agent de condensation : ils peuvent être obtenus de cette manière purs et avec un rendement satisfaisant.

Ces composés s'unissent, à froid et sans aucun agent de condensation, avec l'aniline et ses homologues. Les réactions, si elles ne s'effectuent pas toujours intégralement dans une direction unique, sont assez nettes pour le but que l'on se propose et peuvent être suivies jusqu'au bout sans fournir une quantité notable de résidus inaccessibles à l'étude.

Enfin, d'après Miller, l'acide anilpyruvique est un corps incapable de fixer les éléments de l'acide cyanhydrique, et, par suite, capable de donner naissance à des isoméries géométriques par création du groupe caractéristique



J'ai étudié en outre, au même point de vue, dans le but de comparer les résultats avec les précédents, un acide aromatique dont la structure est voisine de celle de l'acide pyruvique, l'acide phénylglyoxylique



et son éther éthylique



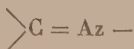
Cet acide satisfait aux mêmes exigences et même d'une manière bien plus complète : dissymétrie de la formule, simplicité et totalité de la réaction, etc.

Résultat. — Dans tous les cas étudiés, il m'a été impossible de saisir la moindre apparence, non seulement d'isomérie géométrique, mais même d'isomérie de structure.

Je n'ai rencontré aucun exemple de stéréoisomérie dans les composés anilés obtenus.

Ainsi, en faisant abstraction des résultats théoriques ou pratiques, obtenus en dehors de toute idée stéréochimique dans la suite des recherches, le résultat de celles-ci a été purement négatif.

Il ne semble pas se former, dans la condensation de l'aniline avec les composés cétoniques étudiés, de composés isomères du fait de la création du groupe caractéristique

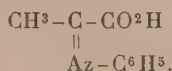


Ce résultat, comme tout résultat négatif, n'est en contradiction directe ni avec l'hypothèse de Hantzsch, ni avec le criterium de Miller; mais, loin de leur apporter un appui quelconque, il ne peut qu'affaiblir la confiance déjà limitée que doivent inspirer hypothèse ou criterium, lorsqu'ils reposent sur un nombre beaucoup trop restreint de preuves expérimentales.

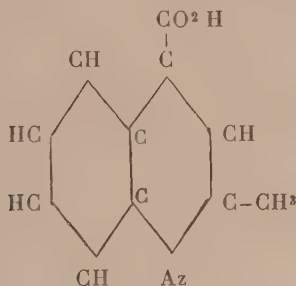
CHAPITRE I.

§ 1. — HISTORIQUE ET GÉNÉRALITÉS.

L'action de l'aniline sur l'acide pyruvique a été étudiée, pour la première fois, par Böttinger, en 1877. Il a découvert et étudié sommairement, à cette époque, le produit principal de la réaction, l'acide anilpyruvique



Dans l'action de l'eau chaude sur ce corps, il en a distingué un autre dont il n'a reconnu la composition exacte et la constitution que quelques années plus tard : l'acide aniluvitonique ou quinaldinecarbonique



Enfin, en 1884, provoqué par une Communication de M. Baeyer, il a isolé, dans l'action de l'acide chlorhy-

drique sur le mélange chaud d'aniline et d'acide pyruvique, un troisième composé, auquel il a d'abord attribué la composition $C^{14}H^{16}Az^2O$, puis sur lequel il est revenu depuis, en 1891, pour la fixer à $C^{17}H^{16}Az^2O$, sur la foi de nouvelles analyses.

C'est cet ordre que nous allons adopter dans l'exposition sommaire de ses recherches.

1° Si l'on mélange de l'aniline (2 molécules) à de l'acide pyruvique (1 molécule) en solution éthérée, la liqueur s'échauffe, il y a départ d'acide carbonique et, par refroidissement, il se dépose des cristaux d'un corps blanc jaunâtre dont la composition répond à la formule



	Trouvé.			Calculé pour $C^9H^9AzO^2$.
	I.	II.	III.	
C.	66,98	66,23	»	66,26
H.	5,95	5,98	»	5,52
Az.	»	»	8,00	8,58

Le même corps se forme si l'on emploie des quantités équimoléculaires; il paraît cependant, d'après les analyses, souillé d'un produit plus riche en carbone.

Il se produit encore lorsqu'on opère en solution aqueuse.

Pas plus dans ces conditions que dans toute autre, l'auteur n'a isolé ni, à plus forte raison, analysé le pyruvate d'aniline.

Il indique seulement, dans un Mémoire ultérieur ⁽¹⁾, deux expériences sur lesquelles il se fonde pour signaler la production de pyruvate d'aniline.

1° On dissout de l'aniline dans du chloroforme et l'on ajoute peu à peu cette solution à de l'acide pyruvique partiellement dissous dans le même solvant. Par agitation, le

(1) *Berichte*, t. XVI, p. 1924.

chloroforme se trouble, par suite de formation d'eau, et jaunit. Il se sépare un sel incolore bien cristallisé, qui est le pyruvate d'aniline (?).

2° On dissout dans l'éther 1^{re} d'acide pyruvique, et l'on ajoute goutte à goutte de l'aniline : il se fait d'abord un précipité qui se redissout par l'agitation ; puis, dès qu'on a versé environ le tiers de l'aniline, la liqueur se trouble et il se dépose quelques gouttes d'un liquide huileux qui se concrète au contact de l'eau et qui est l'anilpyruvate d'aniline (?).

Quoi qu'il en soit, le composé analysé n'est pas un sel d'aniline ; il a des propriétés acides et donne des sels. Bien que Böttinger me paraisse avoir un peu exagéré la forte réaction acide d'un corps aussi peu soluble dans l'eau et surtout aussi altérable dans ce solvant, il a eu le mérite d'attirer l'attention, dès son premier travail, sur l'antagonisme des deux fonctions cétone et acide dans la molécule de l'acide pyruvique et sur la prééminence du groupe cétonique vis-à-vis de l'action de ce corps sur l'aniline.

Böttinger n'a pas tardé à reconnaître que l'eau et l'alcool altéraient profondément l'acide anilpyruvique et donnaient naissance à un produit plus condensé. Il s'est surtout attaché à l'action de l'eau bouillante.

2° Dès 1877 (¹), Böttinger étudiant l'action de l'eau chaude sur l'acide anilpyruvique, a obtenu, très impur, souillé de matières résineuses, un corps blanc fondant à 235° en se décomposant et qui a paru posséder une réaction fortement acide.

Ce corps, qu'il lui fut alors impossible d'amener à un état de pureté suffisant, fut cependant analysé ainsi que son sel de sodium.

Le résultat des analyses le conduisit à penser qu'il avait la même composition centésimale que l'acide anilpyru-

(¹) *Berichte*, t. X, p. 821 (*Annales de Liebig*, t. CLXXXVIII, p. 328).

vique, c'est-à-dire que c'était un isomère ou un polymère de ce dernier.

Calculé pour $C^8H^8AzO^2$.	Trouvé.	
	I.	II.
66,26	67,86	66,99
5,54	5,49	5,30

Peu de temps après ⁽¹⁾, il reconnut que ce corps se formait aux dépens de l'acide anilpyruvique en mettant en liberté à la fois de l'anhydride carbonique et de l'aniline.

Il constata, en outre, la propriété que possède ce corps de s'unir aussi bien aux acides forts qu'aux bases, et cette remarque l'amena à passer par l'intermédiaire de son chlorhydrate pour le purifier.

On chauffe à l'ébullition pendant deux ou trois heures, dans un ballon muni de réfrigérant ascendant, 10^{gr} d'acide pyruvique, 20^{gr} d'aniline et 150^{gr} d'eau; on ajoute du noir animal, on fait bouillir et l'on filtre. On verse alors de l'acide chlorhydrique et l'on évapore, jusqu'à consistance sirupeuse, le liquide clair, légèrement rougeâtre. Par refroidissement, le sirop se concrète en un feutre d'aiguilles que l'on essore et que l'on met sur des plaques poreuses.

Le chlorhydrate ainsi obtenu peut être purifié par cristallisation. Il est d'ailleurs décomposé par l'eau froide en régénérant l'acide aniluvitonique pur.

Les analyses de ce produit pur, faites sur un échantillon séché dans un dessiccateur ou séché à 110°, lui prouvèrent la présence d'eau de cristallisation.

	Matière séchée à froid.		Matière séchée à chaud.					
C.....	68,67	67,71	70,90	70,09	70,66	70,84	70,93	
H.....	5,74	5,80	5,19	5,28	5,36	5,27	5,27	
Az.	»	»	9,34	»	»	»	»	

(1) *Berichte*, t. X, p. 1517.

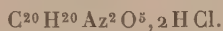
Ces analyses assez concordantes, ainsi que celles des sels de baryum et d'argent, ne lui permirent plus de conserver la formule $C^9H^9AzO^2$; mais elles ne lui permettaient pas davantage d'en préciser une nouvelle. Cependant il a accordé une certaine confiance à la formule $C^{20}H^{20}Az^2O^4$, pour laquelle

C pour 100	68,18
H pour 100	5,18

Le chlorhydrate aurait alors la formule



Un an après, dans un Mémoire plus détaillé ⁽¹⁾, il renonce encore à cette formule et la remplace par



L'analyse du chloroplatinate le conduit, pour celui-ci, à la formule



Enfin l'*acide aniluvitonique*, obtenu à partir de son chlorhydrate, lui donne des nombres correspondant à $C^{20}H^{18}Az^2O^4$. Les sels de baryum et d'argent résultant de l'acide pur fournissent des résultats très concordants avec les formules



Böttinger en conclut que l'acide aniluvitonique a la composition $C^{20}H^{18}Az^2O^4$ et qu'il a une tendance à fixer une molécule d'eau.

Ce n'est qu'en 1881 ⁽²⁾ qu'il arrive à la formule définitive



⁽¹⁾ *Annales de Liebig*, t. CXCI, p. 324.

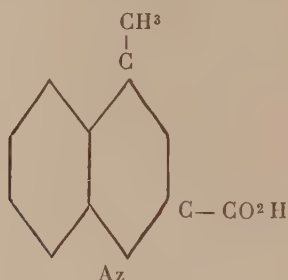
⁽²⁾ *Berichte*, t. XIV, pp. 90 et 133.

Dans le même Mémoire, il indique, en outre, qu'en chauffant avec de la chaux sodée le chlorhydrate d'acide aniluvitonique, on obtient une base distillant à 233° et qui paraît être de la quinoléine souillée par une base homologue.

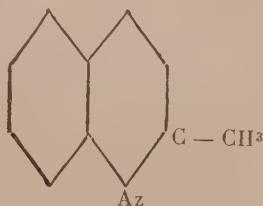
Peut-être n'aurait-on que cette dernière, dit-il, avec de l'acide aniluvitonique pur.

En outre, l'oxydation par le permanganate de potasse le conduit à un acide tricarboxyridique déjà obtenu par lui d'une autre manière.

Guidé par ces faits, il propose pour l'acide aniluvitonique la formule de constitution



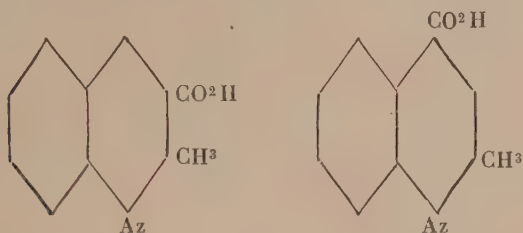
Enfin, quelque temps après ⁽¹⁾, Böttinger montre définitivement que l'acide aniluvitonique traité par la chaux fournit, à l'état de pureté, une méthylquinoléine que Küsel ⁽²⁾ identifie avec la quinaldine



⁽¹⁾ *Berichte*, t. XVI, p. 2357.

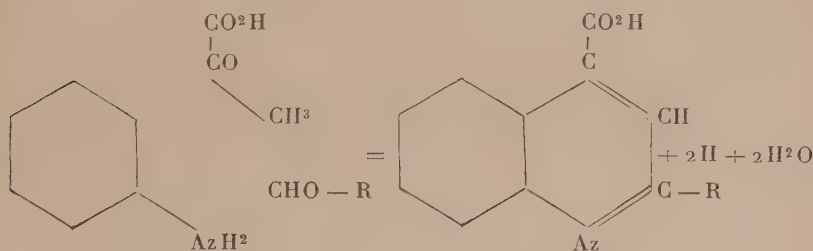
⁽²⁾ *Berichte*, t. XIX, p. 2250.

La formule de l'acide aniluvitonique ne peut donc être que l'une des deux suivantes :



Et, comme la première appartient à l'acide méthylquinoléique ⁽¹⁾ de Friedländer et Göhring, l'indécision disparaît. Cette formule a d'ailleurs été vérifiée par la synthèse de Pfitzinger comme par les recherches de Döbbner et Miller.

Ceux-ci ont donné, en effet, une méthode de synthèse générale des acides quinoléiques et, par suite, des quinoléines substituées, qui consiste à chauffer l'acide pyruvique avec une aldéhyde quelconque et l'aniline, ou une autre base aromatique

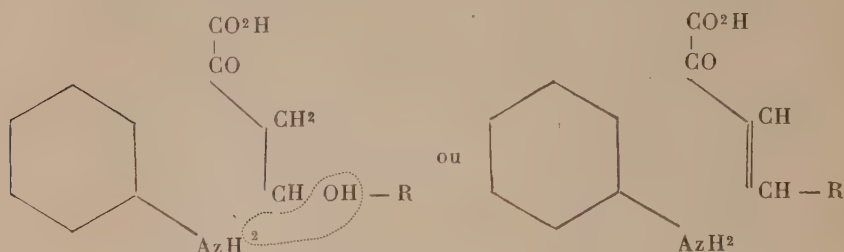


En sorte que la synthèse de l'acide aniluvitonique ne serait qu'un cas particulier de cette réaction générale, l'acide pyruvique se comportant comme l'aldéhyde ordinaire par perte d'une molécule d'acide carbonique.

Baeyer a, en outre, interprété cette réaction, en suppo-

⁽¹⁾ *Berichte*, t. XVI, p. 1837.

sant qu'il se produit d'abord une sorte d'aldolisation et que le produit intermédiaire



fournit ultérieurement le composé cyclique dont la formule a été indiquée plus haut.

Ce mécanisme suppose visiblement que le groupement cétonique subsiste après l'aldolisation; il permet donc de comprendre pourquoi l'acide aniluvitonique se forme dans la réaction directe de l'aniline sur l'acide pyruvique en même temps que l'acide anilpyruvique, ce que j'ai effectivement observé, mais il n'explique nullement, ce me semble, comment l'acide aniluvitonique se forme à partir de l'acide anilpyruvique, puisque celui-ci ne renferme précisément plus le groupe cétonique dont la présence est indispensable à ce mécanisme.

Quoi qu'il en soit, la formule de l'acide aniluvitonique paraît définitivement *acquise*.

3° En 1884 (¹), sur l'invitation de von Baeyer et à propos d'un produit obtenu par un des élèves de celui-ci, dans la réaction de l'aniline à chaud sur l'acide pyruvique, Böttinger répéta l'expérience comme il suit :

Il chauffe, pendant vingt minutes, une partie d'acide pyruvique avec cinq à six parties d'aniline, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'anhydride carbonique et d'eau. La liqueur obtenue est versée dans l'acide chlorhydrique

(¹) *Berichte*, t. XVII, p. 996; 1884.

étendu et refroidi. On obtient ainsi un précipité blanc jaunâtre qu'on filtre et qu'on lave d'abord avec de l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique, puis avec de l'eau pure.

Le rendement de cette matière est mauvais ; il en reste beaucoup dans la liqueur qu'on ne peut récupérer.

Le corps obtenu cristallise dans l'alcool en amas de fines aiguilles incolores. Il fond à 194° - 195° et distille sans décomposition lorsqu'on opère sur de petites quantités.

Ce corps est soluble dans l'alcool, le chloroforme, l'éther et la benzine. L'acide sulfurique concentré et froid le dissout sans altération. L'acide chlorhydrique additionné d'alcool le dissout également.

Les analyses ont donné des nombres conduisant à la formule $C^{14}H^{16}Az^2O$.

	Calculé pour $C^{14}H^{16}Az^2O$.	Trouvé.				
		I.	II.	III.	IV ⁽¹⁾ .	V.
C.....	73,6	73,41	73,51	73,6	73,97	»
H.....	7,0	6,99	7,10	6,9	6,09	»
Az.....	12,3	»	»	»	»	10,45 ⁽²⁾

Sept années plus tard, en 1891⁽³⁾, Böttiger est revenu sur ce corps et l'a préparé, toujours en petite quantité (il indique un rendement total de 0^{gr},2), de la manière suivante :

On dissout 5^{gr} d'acide anilpyruvique pulvérisé dans 7^{cc} d'acide sulfurique concentré. L'acide sulfurique prend

⁽¹⁾ Analyse de contrôle donné dans un Mémoire ultérieur (*Annales de Liebig*, t. CCLXV, p. 254).

⁽²⁾ Dosage d'azote dû à M. Lazarus, l'élève de Baeyer, qui a suscité la recherche.

⁽³⁾ *Annales de Liebig*, t. CCLXV, p. 254.

une coloration rouge foncé ⁽¹⁾. On remue la masse avec une baguette de verre et l'on abandonne, pendant vingt-quatre heures, à la température de 30°. Le liquide presque décoloré est alors parsemé de cristaux de sulfate d'aniline.

On projette le liquide dans l'eau et l'on extrait à l'éther. Il reste, après évaporation, un résidu jaunâtre qu'on broie avec une lessive étendue de soude, puis on extrait la solution alcaline à l'éther.

La solution alcaline acidifiée par l'acide chlorhydrique donne de l'acide aniluvitonique.

Le corps insoluble dans la lessive alcaline est purifié par cristallisation dans l'éther ou, de préférence, par une cristallisation dans l'acide acétique suivie d'un lavage à l'éther.

Le corps est blanc ; il est identique au précédent et fond comme lui à 194°-195° ; il cristallise en fines aiguilles dans l'anhydride acétique sans apparence d'altération. Les solutions alcalines bouillantes, aqueuses ou alcooliques, ne l'altèrent et ne le dissolvent pas.

L'analyse a conduit Böttinger à modifier ses vues premières sur sa composition. Il lui donne cette fois la formule $C^{17}H^{16}Az^2O$:

	Calculé.	Trouvé.
C.....	77,27	77,32
H.....	6,06	6,48
Az.....	10,61	10,45

Outre ce composé, M. Lazarus, élève de Baeyer, avait obtenu, avec la paratoluidine et l'acide pyruvique, un composé analogue au précédent, fondant à 238°, et qui, à l'analyse, avait donné les nombres :

(1) On verra ultérieurement la généralisation que j'ai donnée à cette éaction colorée et le parti que j'en ai tiré comme critérium de pureté de l'acide anilpyruvique et de ses homologues.

	Calculé (¹) pour		Trouvé.	
	C ¹⁶ H ²⁰ Az ² O.	C ¹⁹ H ²⁰ Az ² O.	I.	II.
C.....	75,00	78,08	74,43	74,54
H.....	7,81	6,85	8,02	7,92
Az.....	10,93	9,59	»	»

Au total, dans l'action de l'aniline sur l'acide pyruvique, Böttinger a obtenu trois corps distincts :

1° A froid et en solution éthérée, l'acide anilpyruvique C⁹H⁹AzO² ;

2° Par l'action de l'eau chaude sur ce dernier, l'acide aniluvitonique C¹⁴H⁹AzO² ;

3° Par l'action sur le même corps des acides chlorhydrique ou sulfurique, un produit nouveau très stable, C¹⁷H¹⁶Az²O.

En répétant avec soin l'expérience à froid et en solution dans l'éther absolu, pour l'aniline et ses homologues, *j'ai pu isoler en même temps, c'est-à-dire dans la même réaction, les trois types de combinaison*. Pour séparer les trois composés, on filtre et l'on essore les dépôts successifs à mesure qu'ils se produisent ; si le produit stable, généralement intermédiaire, souille les produits acides extrêmes, on l'enlève par des lavages au chloroforme bouillant qui le dissout exclusivement.

Pour les purifier, on emploie le chloroforme ou l'alcool chaud pour le produit blanc, l'eau ou l'alcool chaud pour le composé quinoléique ; quant à l'acide anilpyruvique, l'éther acétique ou le benzène chaud seuls le dissolvent un peu sans l'altérer.

S'il est souillé d'acide aniluvitonique, on n'a d'autres

(¹) La composition C¹⁶H²⁰Az²O correspond à la composition C¹⁴H¹⁶Az²O adoptée primitivement par Böttinger pour le produit analogue dérivé de l'aniline ; depuis il a dû modifier cette composition et la remplacer par C¹⁹H²⁰Az²O.

ressources que de le transformer intégralement en ce dernier, ce qui s'effectue aisément par ébullition avec l'alcool chaud.

On a un excellent criterium de la séparation de ces trois corps par l'action de l'acide sulfurique concentré.

L'acide sulfurique concentré dissout l'acide anilpyruvique avec une belle coloration rouge violacé; si l'on étend d'eau, cette coloration disparaît, le liquide redevient incolore et limpide.

L'acide sulfurique dissout le composé quinoléique, l'acide aniluvitonique, en se colorant en jaune; la coloration persiste lorsqu'on étend d'eau, mais le liquide reste limpide.

Enfin l'acide sulfurique dissout le produit blanc en restant incolore, mais, par addition d'eau, ce produit se reprécipite inaltéré.

A l'aide de ces réactions, on peut reconnaître la pureté d'un quelconque des trois produits et, lorsque l'un d'eux est impur, savoir celui des deux autres qui le souille.

La réaction a été étudiée dans le cas d'un certain nombre d'amines primaires. Nous indiquons, dans le Tableau suivant, le point de fusion des produits obtenus, purifiés et analysés :

Aniline	127°-128° ⁽¹⁾	190° ⁽¹⁾	246° ⁽¹⁾
<i>o</i> -toluidine.....	137°	232	252
<i>p</i> -toluidine.....	127°	238 ⁽²⁾	265
<i>m</i> -xylidine.....	137°-138°	232	212
β -naphtylamine...	132°	»	au delà de 275° ⁽³⁾

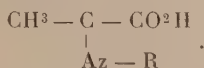
1° Tous les corps de la première colonne correspondent

(¹) Ces trois composés ont été signalés par Böttinger.

(²) Ce produit est vraisemblablement celui de Lazarus.

(³) Le produit fondant au delà de 275° est l'acide obtenu par Döbner dans l'action de la β -naphtylamine sur l'acide pyruvique.

à la formule



Ce sont des corps insolubles dans l'éther et la plupart des solvants neutres, difficilement solubles dans l'éther acétique et le benzène; ils sont, au contraire, solubles dans les alcalis et les acides.

Avec l'acide sulfurique concentré, ils donnent tous une belle coloration variant, suivant le cas, du rouge ponceau au violet. *C'est une réaction colorée intéressante tout à fait générale.*

Cette coloration disparaît quand on étend d'eau; la liqueur devient limpide et incolore; il en est de même lorsqu'on ajoute certains dissolvants, l'éther acétique, par exemple.

La coloration vire au jaune spontanément, à la longue ou lorsqu'on chauffe; on retrouve alors l'aspect observé dans le cas des corps quinoléiques de la troisième colonne.

Enfin, d'autres dissolvants, le chloroforme entre autres, ne font pas disparaître la coloration, mais ne dissolvent pas la matière colorante; ils restent incolores.

2° Les composés de la seconde colonne sont des produits blancs stables, fondant bien sans se décomposer, et cristallisant par refroidissement en aiguilles caractéristiques, donnant de belles irisations au microscope polarisant.

Ils sont peu solubles dans l'eau et le benzène, un peu plus dans l'éther et l'acide acétique, assez solubles dans l'alcool et le chloroforme chaud.

Ils sont insolubles dans les alcalis, mais solubles dans les acides.

L'acide sulfurique les dissout, mais l'eau les précipite de cette solution.

Le chef de file des corps de ce groupe est vraisemblablement

blement identique avec le produit stable fondant à 190°-196° obtenu en très petite quantité par Böttinger dans l'action de l'acide sulfurique concentré sur l'acide anilpyruvique.

Mes analyses m'ont conduit à rejeter complètement la formule de Böttinger, surtout la dernière qu'il a proposée, qui me semble encore moins exacte que la première.

Au lieu de $C^{17}H^{16}Az^2O$, qui exige

C pour 100.....	77,27
H » 	6,06
Az » 	10,61

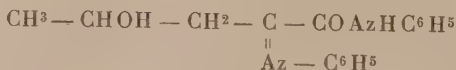
j'adopterai, au moins provisoirement, la formule plus riche d'une molécule d'eau $C^{17}H^{18}Az^2O^2$ qui exige

C pour 100.....	72,34
H » 	6,38
Az » 	9,93

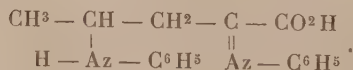
Il serait téméraire d'attribuer dès maintenant une formule de constitution à ce corps; cependant, si l'on accepte l'hypothèse de Baeyer d'un composé d'aldolisation intermédiaire de formule



on conçoit la possibilité de la production d'une anilide telle que

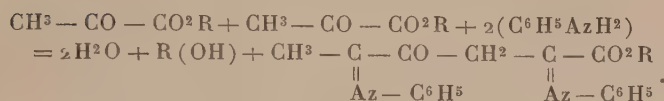
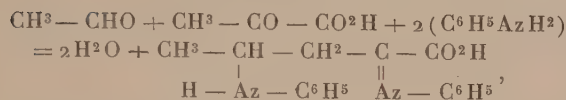
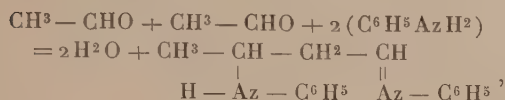


ou



La dernière formule, peu d'accord avec l'action de la potasse est, au contraire, en harmonie parfaite avec la réaction observée par Miller et Plöchl de l'aniline sur l'aldéhyde comme avec celle que j'ai trouvée à propos de

l'action de l'aniline sur les éthers de l'acide pyruvique (voir plus loin)



3° Les composés quinoléiques sont jaunâtres; ils sont stables jusqu'à leur point de fusion. A ce moment, ils se décomposent en donnant des bases volatiles.

Ils sont insolubles dans le chloroforme chaud.

L'acide sulfurique les dissout en prenant une teinte jaune qu'il conserve lorsqu'on étend d'eau.

Ils correspondent bien aux formules homologues de celle de l'acide aniluvitonique.

Ce sont des isomères de composés obtenus par Döbbner et Miller dans l'action de l'aniline sur l'acide pyruvique en présence d'aldéhydes variables.

On les obtient anhydres et purs par l'action de l'alcool chaud sur les homologues de l'acide anilpyruvique.

Ils fournissent, par décomposition, des quinoléines substituées dans le noyau benzénique, isomères des quinoléines substituées dans le noyau pyridique obtenues par Döbbner et Miller.

La réaction décrite pour l'aniline est donc tout à fait générale; mais, si les mêmes produits prennent naissance, il s'en faut que leurs proportions soient invariables.

Pour l'aniline et l'o-toluidine, le composé quinoléique

disparaît presque complètement, alors qu'il est presque seul dans le cas de la para-toluidine.

Les proportions des deux premiers composés sont d'ailleurs très différentes pour l'aniline et l'*o*-toluidine.

La xylidine se comporte comme l'aniline.

Pour la β -naphtylamine, le produit blanc disparaît complètement. Quant à l' α -naphtylamine, elle se comporte tout différemment : *elle ne donne rien dans les conditions où je me suis placé.*

Dissoute dans un peu d'éther (elle est beaucoup plus soluble dans l'éther que son isomère β) et, additionnée d'acide pyruvique, elle ne donne aucun précipité, même par agitation et frottement au moyen d'un agitateur. De plus, la liqueur ne s'échauffe nullement. Au bout de quelques jours, il se forme un dépôt; mais c'est la base inaltérée; peu à peu, celle-ci se redissout et, quinze jours après le début de l'opération, il n'y a pas encore de dépôt. Le liquide qui reste est légèrement sirupeux et ne donne pas, avec l'acide sulfurique, la coloration caractéristique indiquée précédemment.

Il y a là une différence très curieuse dans la manière de se comporter des deux naphtylamines.

§ 2. — ACIDE PYRUVIQUE $\text{CH}_3\text{-CO-CO}^2\text{H}$.

Cet acide, le premier et le plus simple des acides acétoniques de la série grasse, a été tout d'abord obtenu par Berzélius dans la décomposition pyrogénée de l'acide tartrique. Il a été l'objet, par la suite, d'un assez grand nombre de travaux; mais, si l'on excepte l'étude de ses sels que Berzélius a faite pour le caractériser comme acide, il n'a été soumis à aucun ensemble de recherches systématiques. Par contre, il a été choisi le plus souvent comme exemple, lorsqu'il s'est agi de généraliser une réaction, une propriété particulière des composés cétoniques (con-

densation avec le bisulfite de soude, l'urée la phénylhydrazine, l'hydroxylamine, l'acide cyanhydrique, les diazoïques, etc).

Cette observation explique pourquoi l'on ne s'est pas attaché à l'isoler jusqu'à présent dans un état de pureté satisfaisant. Non seulement il n'avait pas été obtenu cristallisé, mais encore on le décrivait comme un sirop jaune brun qui n'était pas susceptible de se prêter à des analyses directes et, à plus forte raison, à des déterminations physiques définitives.

La superposition, dans sa molécule, des fonctions acide et cétone paraît communiquer à ce corps une aptitude prononcée aux condensations les plus curieuses, aux métamorphoses les plus imprévues et l'on peut, dès maintenant, lui prédire un rôle important dans les recherches synthétiques futures.

Il ne m'a donc pas semblé superflu de réaliser cette purification, d'autant plus qu'elle m'était, à moi-même, fort précieuse par la nature des recherches auxquelles il était destiné.

Il a été préparé par la méthode d'Erlenmeyer, sans grande modification : distillation de l'acide tartrique avec du bisulfate de potassium.

On a employé de l'acide tartrique ordinaire pulvérisé; quant au bisulfate de potassium, il a été préparé en chauffant, dans une capsule de platine, du sulfate de potassium (90) avec de l'acide sulfurique (50) jusqu'à fusion tranquille; il a été ensuite pulvérisé et tamisé. C'est une condition essentielle de bon rendement, sur laquelle MM. Claisen et Claparède ont d'ailleurs déjà insisté.

On introduit dans un ballon de 5 litres, à col très court, le mélange intime d'acide tartrique (350^{gr}) et de bisulfate (550^{gr}) et l'on chauffe sur un bon fourneau Wiesnegg, assez fort, même au début. La masse ne tarde pas à se soulever en dégageant de l'anhydride sulfureux; puis il passe de l'eau, la masse solide se boursofle régulièrement,

en offrant une surface horizontale, à la manière d'un liquide.

Simultanément, le thermomètre monte et se fixe dans le voisinage de 165°. Enfin, le boursoufflement diminue; la masse se rétracte et, lorsqu'elle est complètement affaissée, il ne passe plus rien; l'opération est finie. Elle dure environ une heure (¹).

Le rendement en produit brut (eau, acide pyruvique et produits de sa décomposition pyrogénée) est d'une surprenante régularité. Il s'élève, en moyenne, à 221^{gr} et les écarts sont de quelques grammes.

On distille le produit brut dans le vide; dans ces conditions l'acide pyruvique distille sans aucune altération. On recueille environ la moitié du produit brut sous la forme d'un acide cristallisable, soit de 110 à 120^{gr}.

Le rendement est donc environ de 33 à 34 pour 100 du poids d'acide tartrique employé, c'est-à-dire de près de 60 pour 100 du rendement théorique correspondant à l'équation



15^{kg} d'acide tartrique ont donné plus de 5^{kg} d'acide pyruvique cristallisable.

Je me suis assuré, par des essais particuliers, qu'une quantité plus grande de bisulfate de potassium n'augmentait pas le rendement, mais qu'une quantité inférieure le diminuait. On n'augmente pas non plus le rendement en opérant dans le vide, ce qui est d'ailleurs dangereux avec de gros ballons. Enfin le rendement reste toujours le même si l'on ajoute au mélange une matière telle que l'acide oxalique, fournissant des gaz destinés à entraîner

(¹) Le début et la fin de l'opération sont très nettement indiqués par l'apparition de fumées blanches qui remplissent le ballon, le réfrigérant et le récipient.

rapidement l'acide pyruvique et à prévenir ainsi sa décomposition ultérieure.

Pour amener l'acide à un état complet de pureté, on combine les méthodes de distillation et de congélation fractionnées. L'acide, dès la première distillation dans le vide, se congèle dans un mélange réfrigérant de glace et de sel : dès qu'il est plus pur, c'est-à-dire après une ou deux distillations ⁽¹⁾, il suffit d'un germe pour produire sa solidification dans le voisinage de 0°. A ce moment, on emploie uniquement la congélation fractionnée et l'on arrive assez rapidement à obtenir un acide fondant au-dessus de 10°.

Au delà de ce degré de pureté, la purification devient plus pénible et nécessite de nombreuses répétitions de congélations fractionnées.

L'acide pur bout à 65°, sous une pression de 10^{mm} de mercure; dans le voisinage de cette pression, la température d'ébullition varie d'environ 1° par millimètre, puis, dans un intervalle assez étendu, de 80 à 100°, elle varie d'un demi-degré par millimètre; au delà de 100°, la température varie encore moins rapidement et, d'ailleurs, l'acide commence à se décomposer.

Cet acide se congèle à 13°,63 : dans une expérience disposée exactement comme une mesure de cryoscopie, cette température a été la plus élevée que l'on ait observée; cependant, le corps n'était pas encore absolument pur, car cette température ne se maintenait pas pendant toute la durée de l'agitation, mais diminuait d'environ un centième de degré par cinq minutes. Le point de fusion du produit rigoureusement pur doit donc

(1) L'acide pyruvique, même pur, reste facilement en surfusion; cependant il m'est arrivé de le voir se congeler spontanément dans le réfrigérant descendant et le récipient pendant une distillation; le thermomètre appuyé contre l'appareil marquant 10° (février 1894).

Analyse :

- I. 0^{gr}, 3365 ont fourni 0^{gr}, 1410 d'eau et 0^{gr}, 5028 d'anhydride carbonique.
- II. 0^{gr}, 2414 ont fourni 0^{gr}, 1021 d'eau et 0^{gr}, 3605 d'anhydride carbonique.

	Calculé pour C ³ H ⁴ O ³ .	Trouvé.	
		I.	II.
C.....	40,90	40,75	40,73
H.....	4,54	4,65	4,70

Cryoscopie. — J'ai fait des mesures cryoscopiques dans l'eau et l'acide acétique; elles ont fourni la valeur théorique. Dans une Note relative à l'emploi d'acide sulfurique cristallisable comme élément de cryoscopie, M. Lespieau a publié (1) les nombres qu'il a obtenus avec l'acide pyruvique pur; ils concordent également avec la valeur théorique.

Titrages. — J'ai vérifié que l'acide pyruvique se comporte comme un acide fort vis-à-vis de l'héliantine et de la phtaléine du phénol, c'est-à-dire qu'il produit des virages très nets qui permettent de le titrer exactement.

§ 3. — ACTION DE L'ANILINE SUR L'ACIDE PYRUVIQUE.

On dissout séparément dans leur poids d'éther anhydre des quantités équimoléculaires d'acide pyruvique et d'aniline fraîchement distillée, et on les mélange peu à peu dans un flacon en agitant continuellement.

Chaque addition d'acide à la solution de base détermine l'apparition d'un précipité qui se redissout immédiatement; dès que l'on a ajouté une certaine quantité d'acide, ce précipité persiste : il est blanc et caséeux. Simultanément la solution s'échauffe et, si l'on procède un peu vite, l'éther peut entrer en ébullition; il est bon de fermer le

(1) *Bull. Soc. Chim.*, t. XI, p. 73.

flacon par un bouchon au travers duquel passe un long tube ouvert servant de réfrigérant, de manière que l'ébullition de l'éther n'empêche pas l'agitation du flacon. Cette agitation a pour but d'empêcher l'agglomération du précipité qui en rendrait le lavage plus pénible.

Il est possible que le premier précipité formé se modifie au sein de la liqueur, car le dégagement de chaleur semble à un moment déterminé s'exagérer considérablement, en même temps que le précipité paraît changer d'aspect : il devient plus jaunâtre et plutôt grenu et cristallin que caséeux.

Peut-être se forme-t-il tout d'abord, comme le pense Böttinger, du pyruvate d'aniline, qui se transforme ensuite et subitement en acide anilpyruvique?

Lorsqu'on a terminé le mélange, on continue à agiter pendant quelque temps jusqu'à ce que l'éther se soit refroidi et l'on filtre immédiatement à la trompe le précipité formé; on le lave très soigneusement à l'éther anhydre en ajoutant les éthers de lavage à la liqueur mère.

Le produit ainsi obtenu est l'acide anilpyruvique.

Il est assez difficile, sinon impossible, surtout lorsqu'on opère sur des quantités notables d'obtenir ainsi une matière assez pure pour pouvoir se conserver. Il suffit de petites traces d'impuretés, eau, aniline, etc., pour amener la transformation, plus ou moins rapide, de la matière blanche pulvérulente, inodore, obtenue tout d'abord, en une pâte brun noirâtre possédant une odeur caractéristique.

Pour obtenir l'acide anilpyruvique à un état de pureté suffisant pour qu'il puisse se conserver indéfiniment sans altération, il faut le faire bouillir avec du chloroforme et le filtrer. On se débarrasse du chloroforme, soit par un lavage à l'éther anhydre, soit par un séjour prolongé sous une cloche avec de l'acide sulfurique.

Les eaux-mères, qui fournissent ce produit, en aban-

donnent quelquefois une nouvelle portion au bout de très peu de temps. On l'essore et on la traite de la même manière.

Le rendement total est satisfaisant; il s'élève environ au poids d'acide pyruvique employé.

Une fois l'acide anilpyruvique recueilli, il se dépose au sein des liqueurs étherées un nouveau corps, nettement cristallisé, celui-là en cristaux souvent de dimensions notables.

Le dépôt augmente pendant plusieurs jours à mesure que l'éther s'évapore.

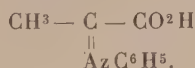
On décante la liqueur et on lave les cristaux avec très peu d'éther, car ils sont sensiblement solubles dans ce dissolvant. Pour les purifier, on les lave au chloroforme froid et on les fait cristalliser ensuite dans le chloroforme bouillant. Le chloroforme dissout en effet ce corps assez bien à chaud et l'abandonne presque intégralement par refroidissement.

On peut encore employer l'alcool chaud, ou l'ébullition avec la potasse.

Le rendement en ce produit est d'environ 25 pour 100 du poids d'acide pyruvique employé.

Les liqueurs évaporées à l'air abandonnent un sirop noirâtre, résineux, dont l'étude trop pénible a dû être délaissée.

Acide anilpyruvique (phénylaminopropanoïque)



Les premiers dépôts obtenus précédemment sont constitués par l'acide anilpyruvique.

C'est un corps blanc jaunâtre, amorphe lorsqu'il provient directement de sa préparation dans l'éther, mais que l'on peut obtenir cristallisé, en opérant en solution aqueuse

comme l'a fait Böttinger. Il possède alors une couleur franchement jaune. On peut le faire cristalliser dans l'éther acétique et le benzène bouillants; il y est toujours peu soluble; il fond alors à 127° - 128° en noircissant et donnant naissance à un corps cristallisé fondant au-dessus de 200° .

Analyses de l'acide anilpyruvique
(lavé au chloroforme chaud).

I.	0,3430	ont fourni	0,1713	d'eau et	0,8289	d'anhydride carbo-
						nique
II.	0,2113	»	0,1103	»	0,5124	d'anhydride carbo-
						nique
III.	0,6116	»	44 ^{cc} ,8	d'azote à 14° et sous la pression de		
						752 ^{mm}
IV.	0,3458	»	26 ^{cc} ,0	»	16 ^{cc} et sous la pression de	
						750 ^{mm}

	Calculé pour	Trouvé.			
		I.	II.	III.	IV.
C.....	66,25	65,90	66,13	»	»
H.....	5,52	5,55	5,80	»	»
Az.....	8,59	»	»	8,53	8,64

On peut encore le faire cristalliser dans l'alcool chaud: si l'on dissout l'acide anilpyruvique dans de l'alcool chaud, il se forme par refroidissement un dépôt cristallisé fondant à 127° . C'est l'acide inaltéré. Mais ultérieurement, il se dépose des cristaux d'un autre corps fondant à 246° , qui n'est autre que l'acide aniluvitonique ou quinaldine carbonique.

Lorsqu'on maintient longtemps la solution alcoolique à l'ébullition, la transformation est plus complète et par refroidissement on recueille exclusivement le dérivé quinoléique.

Il en est de même lorsqu'on évapore à froid une solution,

faite également à froid, d'acide anilpyruvique dans l'alcool.

L'acide anilpyruvique est insoluble dans l'eau et ne lui communique qu'une très faible réaction acide; à froid un litre d'eau dissout 15^{gr}, 65 d'acide anilpyruvique et, par évaporation de cette solution dans le vide, on ne récupère pas le composé primitif, mais un corps fondant à 230° que l'on purifie par lavage à l'alcool et qu'on peut identifier avec l'acide aniluvitonique.

Dans l'eau bouillante, l'acide anilpyruvique se dissout plus aisément, mais il se décompose simultanément : il se produit à la surface du liquide une pellicule, sur les parois du vase des gouttes huileuses noirâtres et constituées essentiellement par de l'aniline.

Par refroidissement, on recueille un produit cristallisé qui, purifié, se montre encore identique à l'acide aniluvitonique.

On voit que la chaleur seule, ou les dissolvants froids, comme l'eau et l'alcool, transforment l'acide anilpyruvique en acide aniluvitonique.

Action des acides. — L'acide chlorhydrique dissout l'acide anilpyruvique et, par évaporation dans le vide, on obtient de jolis petits cristaux fondant à 220°-240°.

L'acide sulfurique concentré dissout l'acide anilpyruvique en prenant une couleur rouge vineux caractéristique. Cette coloration se produit avec l'acide anilpyruvique, qu'il ait été obtenu en solution étherée ou en solution aqueuse. Cette coloration est fugitive : elle disparaît par addition d'eau et le liquide redevient limpide et incolore.

Elle se transforme spontanément avec le temps (*), en

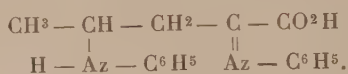
(*) Cette modification spontanée de la coloration tient à une transformation en dérivé quinoléique.

une teinte jaune clair qui, par addition d'eau, peut être atténuée, mais non supprimée.

Cette évolution est rendue instantanée par la chauffe. Certains dissolvants organiques, l'éther acétique, par exemple, font également disparaître la coloration; d'autres, au contraire, comme le chloroforme, ne la modifient pas, mais ne dissolvent pas la matière colorante et restent eux-mêmes incolores.

Action des bases. — La potasse ou l'ammoniaque étendue d'eau dissolvent l'acide anilpyruvique, mais assez péniblement en prenant une couleur jaune et une odeur spéciale, décelant un départ d'aniline, par suite une décomposition notable. A la longue même il se dépose au fond des vases des poussières noires, provenant de condensations complexes.

Acide phénylamino — 4 — phénylimino — 2 — pentanoïque.



C'est le second produit de l'action de l'acide pyruvique à froid sur l'aniline.

C'est un corps blanc qui, cristallisé dans le chloroforme chaud, fond à 190° sans aucune trace de décomposition. Il se solidifie par refroidissement, quelques degrés plus bas, en donnant des cristaux aciculaires, qui produisent de très belles irisations lorsqu'on les examine au microscope polarisant. Si l'on chauffe davantage, il peut même distiller. Il est également soluble à chaud dans l'alcool et cristallise par refroidissement en paraissant subir une certaine altération; l'éther le dissout en quantités appréciables et l'acide acétique également (25^{gr}, 1 par litre).

Il est beaucoup moins soluble dans l'eau (2^{gr}, 63 par

litre) et paraît altéré par la dissolution. Au microscope, il ne présente plus le même aspect caractéristique et fond au delà de 220° . Comme on le comprend aisément, sa solution aqueuse ne présente rien de particulier vis-à-vis des substances colorimétriques (phtaléine, orangé, tournesol). Il est insoluble dans le benzène froid. Ce solvant en dissout $0^{\text{gr}},3$ par litre à 15° .

Action des acides.

Action de l'acide chlorhydrique. — L'acide chlorhydrique chaud le dissout en le transformant probablement en acide aniluvitonique.

Action de l'acide sulfurique. — L'acide sulfurique concentré le dissout à chaud sans se colorer; par dilution le corps se précipite blanc et inaltéré.

Action des alcalis.

La potasse à l'ébullition ne paraît pas l'altérer ni le dissoudre sensiblement. L'ammoniaque agit de même.

Comme on le voit, c'est un corps d'une stabilité remarquable, résistant à l'action de la chaleur et aux agents chimiques les plus énergiques. Quant à la composition que je lui attribue, elle me paraît avoir un grand caractère de probabilité, sans que je la considère cependant comme absolument définitive.

I. $0,2446^{\text{gr}}$ de matière purifiée par un simple lavage à l'éther ont donné $0,1554$ d'eau et $0,6621$ d'anhydride carbonique.

II. $0,2636$ de matière purifiée par un simple lavage à l'éther ont donné $0,1519$ d'eau et $0,7016$ d'anhydride carbonique.

- III. 0,2046 de matière purifiée au chloroforme chaud ont donné 0,5393 d'anhydride carbonique.
- IV. 0,2904 de matière purifiée au chloroforme chaud ont donné 0,1609 d'eau et 0,7685 d'anhydride carbonique.
- V. 0,3301 de matière purifiée au chloroforme chaud ont donné 0,1911 d'eau et 0,8715 d'anhydride carbonique.
- VI. 0,3055 de matière purifiée au chloroforme chaud ont donné 0,1822 d'eau et 0,7967 d'anhydride carbonique.
- VII. 0,3201 ont donné 25^{cc},9 d'azote à 12° et sous la pression de 763^{mm}.
- VIII. 0,3697 ont donné 32^{cc},6 d'azote à 21° et sous la pression de 754^{mm}.
- IX. 0,2788 de matière cristallisée dans l'alcool ont donné 0,1729 d'eau et 0,7552 d'anhydride carbonique.

	Calculé pour C ¹⁷ H ¹⁸ Az ² O ² .	Trouvé								Calculé pour C ¹⁷ H ¹⁸ Az ² O d'après IX (1). Böttinger.	
		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX (1).	Böttinger.
C..	72,34	73,82	72,59	71,88	72,17	72,00	71,12	»	»	73,87	77,27
H..	6,38	7,05	6,40	»	6,15	6,43	6,63	»	»	6,88	6,06
Az.	9,93	»	»	»	»	»	»	9,61	9,99	»	10,22

Une mesure cryoscopique dans l'acide acétique a donné les résultats suivants :

Poids de matière.....	0 ^{gr} ,7396
Poids d'acide acétique.....	30 ^{gr}
Température de congélation de l'acide..	14°,78
Abaissement.....	0°,32

$$M = 39 \times \frac{0,7396}{30 \times 0,32} = 300.$$

Cette mesure n'est qu'approximative : elle indique seulement l'ordre de condensation de la molécule du corps qui nous occupe.

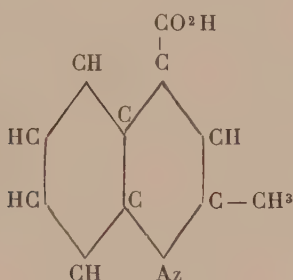
Böttinger a décrit un corps qui paraît être identique

(1) Ce produit, cristallisé dans l'alcool, est vraisemblablement altéré par étherification.

avec celui-ci, au moins d'après son origine, son point de fusion et sa stabilité.

En admettant cette identité, on voit que vraisemblablement il ne possède pas la composition que lui attribue ce savant et qui conduit à un pourcentage très éloigné des résultats de mes analyses.

Acide aniluvitonique (méthylquinoléique ou quinaldine carbonique).



C'est le produit de transformation de l'acide anilpyruvique sous l'action de la chaleur, de l'eau ou de l'alcool.

On peut le faire cristalliser dans l'alcool ou dans l'eau chaude. Il cristallise en jolis petits cristaux rhomboédriques très faciles à reconnaître. Il fond alors à 246° en se décomposant en quinaldine et gaz carbonique. Il est à peu près insoluble dans le chloroforme bouillant. Il est soluble en jaune dans l'acide sulfurique concentré et ne se précipite pas par addition d'eau.

On a analysé un échantillon obtenu dans l'action de l'alcool chaud sur l'acide anilpyruvique, lavé au chloroforme bouillant et séché à 110° .

I... 0,3041 ont donné 0,1343 d'eau et 0,7826 d'anhydride carbonique.

II.. 0,5627 » 33^{cm}, 2 d'azote à $12^{\circ}, 5$ et sous la pression de 744^{mm}.

	Calculé pour $C^{11}H^8AzO^2$.	Trouvé.	
		I	II.
C.....	70,58	70,18	»
H.....	4,83	4,90	»
Az.....	7,48	»	7,31

§ 4. — ACTION DE L'ACIDE PYRUVIQUE SUR LA PARATOLUIDINE.

On mélange des solutions éthérées d'acide pyruvique et de paratoluidine (purifiée par distillation et cristallisation) en proportions équimoléculaires, dans un flacon muni d'un bouchon traversé par un tube de verre servant de réfrigérant. Le mélange peut s'effectuer très rapidement si l'on a dilué avec une quantité d'éther suffisante. L'échauffement produit par la réaction suffit à faire bouillir l'éther; chaque fois que l'on agite le flacon, il se fait une vive ébullition et même un boursoufflement.

La solution éthérée, qui prend dès le début une coloration rougeâtre, reste claire pendant quelque temps; lorsqu'on a ajouté une certaine portion de l'acide, il se précipite au fond du flacon une huile qui augmente jusqu'à ce que l'opération soit terminée. On laisse refroidir. Dès qu'on constate que l'agitation ne produit plus d'ébullition tumultueuse de l'éther, on porte le flacon sous un robinet d'eau froide et on l'agite violemment. L'huile entre en émulsion et ne tarde pas à se prendre en une masse pulvérulente, d'apparence amorphe qui s'accumule par le repos au fond du flacon. Le lendemain, la partie inférieure du vase est remplie d'une boue jaunâtre assez compacte, qu'on désagrége par des agitations répétées et violentes et qu'on essore ensuite avec beaucoup d'éther anhydre. Si l'on avait abandonné à elles-mêmes la masse éthérée et l'huile rougeâtre plus foncée qui se précipite tout d'abord, on aurait trouvé le lendemain cette huile solidifiée en un bloc dur et très pénible à essorer et à purifier ;

c'est pourquoi il est bon de produire la solidification en agitant; la masse est ainsi moins grenue, plus pulvérisable et s'essore mieux quoique encore assez péniblement.

Comme dans le cas de l'aniline, le rendement est bon ; mais, différence essentielle, la plus grande partie de cette récolte est de l'acide para-toluiluvitonique et l'acide para-toluilpyruvique ne s'y trouve qu'en assez faible quantité (1).



fond à 127° en se décomposant; le produit de cette décomposition est de l'acide para-toluiluvitonique qui se solidifie dans le tube à point de fusion et ne fond plus que vers 250°.

L'échantillon destiné à l'analyse a été soigneusement lavé à l'éther et desséché à froid sous une cloche à acide sulfurique.

0^{gr},3350 ont fourni 0,1845 d'eau et 0,8388 d'anhydride carbonique.

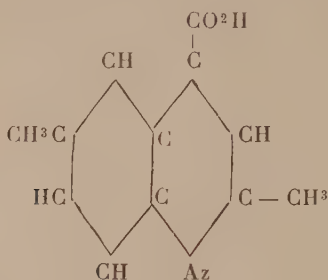
	Calculé pour C ¹⁰ H ¹¹ AzO ² .	Trouvé.
C	67,79	68,29
H	6,21	6,12

L'acide para-toluilpyruvique se dissout dans l'acide sulfurique concentré en prenant une belle coloration rouge violacé, qui disparaît par addition d'eau et vire au jaune sous l'influence de la chaleur ou par l'action du temps.

(¹) Il est possible que le produit précipité tout d'abord soit de l'acide paratoluylpyruvique qui se transformerait spontanément avec une grande rapidité en dérivé quinoléique.

Il s'altère en solution alcoolique en se transformant en acide para-toluiluvitonique.

Acide para-toluiluvitonique ou diméthylquinoléique.



Ce composé est le produit principal de la réaction de la paratoluidine sur l'acide pyruvique.

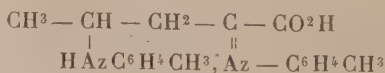
C'est un corps jaune, qu'on peut purifier par lavage au chloroforme bouillant et cristallisation dans l'alcool. Il fond à 265° en se décomposant et donnant naissance à une diméthylquinoléine.

Il a donné à l'analyse les nombres suivants :

I...	0,2538 ^{gr}	ont donné	0,1311	d'eau et	0,6654	d'anhydride carbonique.
II..	0,2262	»	0,1147	»,	0,5920	d'anhydride carbonique.
III.	0,6431	»	38 ^{cc} ,2	d'azote à 14° sous la pression de 750 ^{mm} .		

	Calculé pour C ¹² H ¹¹ AzO ² .	Trouvé		
		I.	II.	III.
C.....	71,64	71,50	71,37	»
H.....	5,47	5,74	5,63	»
Az....	6,96	»	»	6,89

Acide paratoluilamino-4-paratoluilimino-2-pentanoïque.



En abandonnant les eaux mères de la préparation à l'évaporation spontanée ou en distillant auparavant la majeure partie de l'éther, on obtient un nouveau dépôt, cristallin cette fois, qui se compose en grande partie d'acide *p*-toluyluvitonique. Si on le lave au chloroforme bouillant, le chloroforme de lavage lui enlève un autre produit et abandonne par refroidissement des cristaux blancs qui fondent à 238° sans aucune décomposition et se solidifient ensuite en cristaux aciculaires identiques à ceux obtenus pour l'aniline.

Ces cristaux sont solubles dans l'acide sulfurique concentré et se précipitent lorsqu'on étend d'eau.

Analyse :

0,57,1664 de matière purifiée par cristallisation dans l'acide acétique et lavage au chloroforme ont donné 0,1115 et 0,4492 d'anhydride carbonique.

	Calculé pour $C^{19}H^{22}Az^2O^2$.	Trouvé.	Calculé pour $C^{19}H^{20}Az^2O$ (d'après Böttinger).
C.....	73,55	73,65	78,08
H.....	7,09	7,44	6,85

§ 5. — ACTION DE L'ORTHOTOLUIDINE SUR L'ACIDE PYRUVIQUE.

On mélange en solution éthérée des proportions équimoléculaires d'acide pyruvique pur et d'orthotoluidine purifiée par distillation (passant à 195°). L'apparence est différente ici de celle qu'on observe avec l'aniline et avec la paratoluidine. La liqueur rougit, mais il ne se fait aucun précipité tant que le mélange n'est pas complètement effectué. Au bout de quelque temps, la liqueur se trouble et s'échauffe violemment jusqu'à provoquer l'ébullition de l'éther; à partir de ce moment, le précipité se forme très vite; en une heure tout est pris en une masse compacte difficile à agiter.

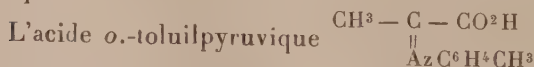
On essore et on lave à l'éther. Ultérieurement il se forme un nouveau dépôt assez faible qu'on met de côté; finalement il ne reste qu'un résidu résineux insignifiant.

Le premier dépôt est un mélange d'acide *o*.-toluylpyruvique, fondant à 146° en se décomposant, et d'un produit blanc stable fondant à 232° sans se décomposer.

Le second dépôt consiste en acide *o*.-toluyluvitonique fondant à 252°. Cette faible proportion de composé quinoléique coïncide avec un meilleur rendement total des deux autres produits et avec un moindre résidu final; cette observation est entièrement d'accord avec les considérations théoriques qui rendent compte du mécanisme de la réaction : deux molécules d'acide pyruvique s'unissant à une seule de base pour produire le composé quinoléique, la seconde molécule de base employée dans l'expérience reste inactive et contribue à l'accroissement du résidu résineux : ce résidu diminue donc en même temps que la proportion de composé quinoléique formé.

Pour séparer en ses constituants le premier dépôt, il suffit de le traiter à plusieurs reprises par le chloroforme bouillant; finalement il reste sur le filtre l'acide *o*.-toluyluvitonique; les liqueurs abandonnent à l'état cristallisé le composé blanc.

Pour purifier le second dépôt, on le débarrasse, à l'aide de chloroforme chaud, du produit blanc et, à l'aide d'alcool bouillant, d'une petite quantité d'acide *o*.-toluylpyruvique.



donne avec l'acide sulfurique concentré une belle coloration violette.

Le produit blanc
$$\begin{array}{c} \text{CH}^3 - \text{CH} - \text{CH}^2 - \text{C} - \text{CO}^2\text{H} \\ | \\ \text{H} - \text{Az C}^6\text{H}^4\text{CH}^3 \end{array} \parallel \text{Az C}^6\text{H}^4\text{CH}^3$$
 a été purifié à plusieurs reprises par cristallisations dans le chloroforme chaud; il fond alors à 232° sans se décom-

poser et se concrète par refroidissement en cristaux aciculaires caractéristiques.

Il se dissout dans l'acide sulfurique concentré sans le colorer et se précipite lorsqu'on étend d'eau.

Analyses :

I...	0,3026 ^{gr}	donnent	0,1912	d'eau et	0,7984	d'anhydride carbonique.
II..	0,3359	»	0,2137	»	0,8875	d'anhydride carbonique.
III.	0,2513	»	0,1606	»	0,6699	d'anhydride carbonique.
IV.	0,2274	»	0,1416	»	0,6016	d'anhydride carbonique.
V..	0,3356	»	25 ^{cc} ,6	d'azote à 14° et sous la pression de 763 ^{mm} .		
VI.	0,3540	»	28 ^{cc} ,8	d'azote à 22° et sous la pression de 767 ^{mm} .		

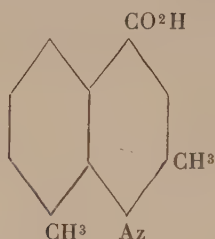
	Calculé pour C ¹⁹ H ²² Az ² O ² .	Trouvé.						Calculé pour C ¹⁹ H ²⁰ Az ² O (d'après Böttinger).
		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	
C..	73,55	71,96	72,02	72,70	72,15	»	»	78,08
H..	7,09	7,02	7,07	7,10	6,92	»	»	6,85
Az.	9,03	»	»	»	»	9,01	9,27	9,58

Enfin le produit semble s'altérer par dissolution dans l'alcool absolu chaud; un échantillon traité de cette manière a donné les nombres suivants :

0^{gr},2603 ont donné 0,1864 d'eau et 0,7212 d'anhydride carbonique.

C..... 75,56

H..... 7,90

L'acide o.-toluyluvitonique

est un corps jaune fondant à 252°.

I... 0,2688 ont donné 0,1571 d'eau et 0,6690 d'anhydride carbonique.

II.. 0,5503 » 32,5 d'azote à 12° et sous la pression de 749^{mm}.

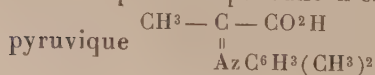
	Calculé pour	Trouvé.	
		I.	II.
C.....	67,79	67,92	»
H.....	6,21	6,49	»
Az.....	6,96	»	6,91

§ 6. — ACTION DE L'ACIDE PYRUVIQUE SUR LA MÉTAXYLIDINE.

On mélange 15^{gr} de xylidine et 11^{gr} d'acide pyruvique dissous dans 50^{gr} d'éther; le liquide reste clair, mais s'échauffe assez pour entrer en ébullition; au bout de quelques minutes, et plus rapidement si l'on frotte avec une baguette de verre, il se fait sur les parois du vase à précipité où a lieu l'opération un dépôt cristallin qu'on essore à la trompe au bout de quelque temps.

1° La portion essorée et lavée à l'éther (6^{gr}) est parfaitement blanche et fond à 137°-138°.

Le corps correspondant n'est autre que l'acide xylil-



I... 0^{gr},5528 ont donné 34^{cc},1 d'azote à 13° et sous la pression de 764^{mm},4.

II.. 0^{gr},5636 » 35^{cc},2 » 14°,3 et sous la pression de 762^{mm}.

	Calculé pour C ¹¹ H ¹³ AzO ² .	Trouvé	
		I.	II.
Az.	7,33	7,33	7,35

Si l'on opère avec de l'acide pyruvique aqueux et de la xylydine en solution éthérée, on obtient de très jolis cristaux incolores.

Ils semblent céder de l'eau à 110°, puis ils se solidifient, fondent à 140° en se décomposant et donnant un nouveau dépôt solide qui ne fond plus qu'à 182°.

Il se fait, vraisemblablement, d'abord le pyruvate de xylydine qui se transforme à 110° en acide xylilpyruvique, lequel fond en se décomposant à 130° en donnant l'acide xyliluvitonique, qui fond à son tour.

Les deux produits obtenus en solution éthérée anhydre ou aqueuse se dissolvent dans l'acide sulfurique concentré, en prenant une belle coloration violette, disparaissant par addition d'eau.

2° Les eaux-mères de la réaction principale abandonnent, par évaporation spontanée, un nouveau dépôt, de même importance que le premier, qu'on essore à la trompe et qu'on lave. On le dissout dans l'alcool chaud. Par refroidissement, l'alcool se prend en un gâteau cristallin qu'on essore et qu'on lave avec de l'alcool froid.

On obtient ainsi des cristaux absolument blancs, cotonneux, qui fondent à 232° sans se décomposer et cristallisant par refroidissement en aiguilles analogues à celles qu'on obtient avec l'aniline et les toluidines. Ce solide se dissout dans l'acide sulfurique concentré et se reprécipite par addition d'eau.

0,3356 ont donné 25^{cc},3 à 13°,3 et sous la pression de 763^{mm},

	Calculé pour $C^{21}H^{26}Az^2O^2$.	Observé.
Az	8,28	8,94

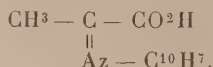
3° Les eaux-mères éthérées de la préparation principale ou les eaux de lavage alcoolique du corps précédent abandonnent, par une évaporation prolongée, un dépôt jaune. Ce dépôt, essoré et lavé à l'alcool, reste jaune et fond à 212° : c'est l'acide xyliluvitonique.

§ 7. — ACTION DE LA β -NAPHTYLAMINE SUR L'ACIDE PYRUVIQUE.

On dissout la β -naphtylamine dans l'éther ; il faut près d'un litre de ce dissolvant pour 27^{gr} de base. On y ajoute 20^{gr} d'acide. Les deux corps une fois mélangés, la liqueur reste d'abord limpide, puis elle ne tarde pas à se troubler, surtout si l'on frotte avec une baguette les parois du vase à précipité. Les parcelles cristallines se déposent aux points frottés et amorcent la réaction. En quelques minutes, celle-ci est terminée et l'on peut essorer le produit obtenu. On le lave à l'éther et on le sèche à l'étuve, à 40° ou 50°.

1° Le produit obtenu (28^{gr}) est blanc légèrement jaunâtre.

Il fond à 132°, puis se solidifie pour fondre à 140°, se resolidifie de nouveau et ne fond plus ensuite qu'à 250°. Ce corps est l'acide β -naphtylaminopyruvique (naphtyl-iminopropanoïque)

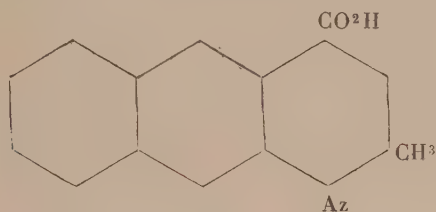


0^g,3611 ont donné 20^{cm},4 d'azote à 15°, sous la pression de 748,5,

	Calculé pour $C^{13}H^{11}AzO^2$.	Trouvé.
Az	6,57	6,51

Il se dissout dans l'acide sulfurique concentré, en prenant une coloration rouge sang qui disparaît par addition d'eau.

2° Les eaux-mères éthérées abandonnent un nouveau dépôt (2^{gr}) de ce produit, puis une dernière récolte d'un produit différent fondant au delà de 275°. Ce produit a été encore lavé à l'éther et séché à 100°. C'est l'acide *β*-naphtyluvitonique ou méthylcinchoninique



Il se dissout dans l'acide sulfurique concentré en lui communiquant une coloration jaune ; il ne se précipite pas par addition d'eau ; la coloration jaune s'atténue sans disparaître.

Le même produit s'obtient lorsqu'on soumet l'acide naphtylaminopyruvique à une ébullition prolongée avec l'alcool et qu'on évapore la solution filtrée ou bien lorsqu'on soumet ce corps à l'action de la chaleur à l'étuve à 110° ou enfin spontanément à la longue. Cette transformation explique les apparences observées dans la détermination du point de fusion de l'acide *β*-naphthylpyruvique.

Döbner a déjà signalé ce corps, qu'il a obtenu *exclusivement* dans l'action de la *β*-naphtylamine à chaud et en solution alcoolique. Cela n'a rien que de très naturel si l'on tient compte de l'action condensante de l'alcool sur l'acide *β*-naphthylpyruvique ; mais ce qui semble plus étrange, c'est que Döbner a également obtenu exclusivement l'acide *β*-naphtyluvitonique au bout de vingt-quatre heures, en opérant à froid et en solution éthérée.

20^{gr} d'acide pyruvique et 14^{gr} de β -naphtylamine lui ont fourni 7^{gr} d'acide méthylcinchoninique (naphtyluvitonique).

Dans des conditions à peu près identiques, c'est-à-dire à froid et en solution étherée, 20^{gr} d'acide pyruvique et 27^{gr} de β -naphtylamine m'ont donné presque immédiatement 20^{gr} d'acide β -naphtylaminopyruvique, et ce n'est qu'au bout de plusieurs jours que les eaux-mères étherées ont abandonné à peu près 2^{gr} d'acide méthylcinchoninique.

Il n'est pas inutile de dire que l'acide naphtylaminopyruvique, conservé sec dans un flacon bien bouché, prend une teinte rougeâtre et subit une transformation intégrale en acide naphtyluvitonique.

§ 8. — ACTION DE L' α -NAPHTYLAMINE SUR L'ACIDE PYRUVIQUE.

L' α -naphtylamine se comporte tout différemment.

On mélange 30^{gr} de base dissoute dans une très petite quantité d'éther et 20^{gr} d'acide pyruvique ; le mélange ne se trouble pas et ne s'échauffe pas. Il ne se fait, même à la longue, aucun dépôt ; pendant plusieurs jours la liqueur reste claire.

Au bout de quelques jours, on observe la présence de quelques légers cristaux, qu'on agite avec une baguette ; cette agitation détermine, au bout de quelques minutes, la formation d'un dépôt cristallin abondant. Mais ce n'est rien autre chose que la naphtylamine inaltérée, très soluble dans l'éther, mais se déposant par l'évaporation du dissolvant.

On l'a d'ailleurs vérifié en faisant fondre deux échantillons côte à côte, l'un d' α -naphtylamine pure, l'autre du produit obtenu. L'un et l'autre fondent et se solidifient à la même température. Peut-être cependant y a-t-il à la longue réaction entre les deux produits, car le mélange

devient visqueux et prend une odeur propre qui n'appartient ni à l'acide ni à la naphtylamine. En tout cas, on n'a pu en retirer jusqu'à présent aucun corps solide particulier.

CHAPITRE II.

§ 1. — ÉTHERS DE L'ACIDE PYRUVIQUE.

Dans l'action de l'aniline sur un pyruvate alcoolique on pouvait s'attendre à obtenir soit l'anilide pyruvique

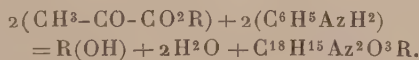


soit le dérivé alcoolique de l'un des produits acides obtenus dans l'action de l'acide pyruvique sur l'aniline. Cette prévision ne s'est pas réalisée.

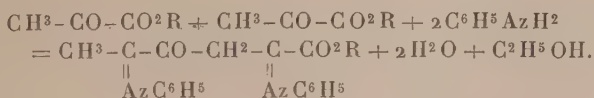
Lorsqu'on traite un éther pyruvique par une base aromatique primaire, l'aniline, par exemple, le mélange s'échauffe vivement et il se fait peu à peu un dépôt abondant d'un produit de condensation.

Simultanément, un peu d'alcool et d'eau sont mis en liberté.

La réaction s'effectue conformément à l'équation suivante :

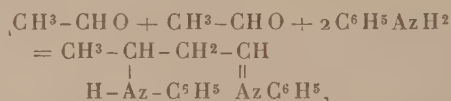


Sous l'influence de l'aniline, il y a condensation de deux molécules d'éther; comme une molécule d'alcool est régénérée, on est conduit à penser que le carboxyle est intéressé dans le processus de la condensation, et comme, d'autre part, l'atome d'hydrogène nécessaire à la production d'alcool ne peut être enlevé qu'au reste hydrocarboné CH^3 , on doit interpréter la réaction de la manière suivante :

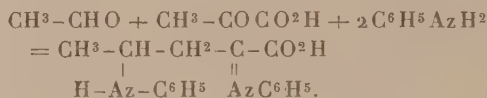


Les données analytiques et cryoscopiques s'accordent avec cette formule, dans laquelle R représente un des radicaux alcooliques : éthylique, amylique, allylique ou benzylique. L'aniline a pu également être remplacée par la paratoluidine sans que la formule cessât d'interpréter les résultats.

Nous avons déjà fait ressortir antérieurement l'analogie de cette réaction avec celle découverte par Miller et Plöchl à propos de l'aldéhyde ordinaire



ainsi qu'avec celle qui donne naissance au produit le plus stable de l'action de l'aniline sur l'acide pyruvique

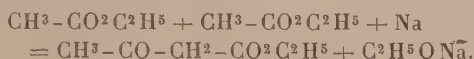


L'analogie de la réaction actuelle avec celle-ci est saisissante et se poursuit d'ailleurs dans la stabilité des composés obtenus; l'acide pyruvique libre peut se comporter comme l'aldéhyde éthylique, mais ses éthers sont plus stables, leur molécule intervient sans décomposition préalable dans la condensation : c'est uniquement ce qui distingue les deux cas. Ces trois réactions démontrent la puissance de condensation de l'aniline; elles réalisent toutes trois, d'ailleurs, la soudure de deux molécules linéaires en une autre également linéaire.

On produit ainsi, par une réaction calme et régulière, *une chaîne à six atomes de carbone à l'aide d'une chaîne linéaire n'en renfermant que trois*. Jusqu'à présent, de telles condensations n'ont été observées que très rarement.

En outre, il y a formation d'un groupe cétonique en γ , ce qui est d'accord avec la stabilité des produits obtenus; l'apparition d'un carbonyle cétonique permet de rappro-

cher la réaction de celle qui a fourni à Geuther l'éther acétylacétique



Ce nouveau mode de condensation de l'acide pyruvique met en relief l'aptitude que présente ce corps à se prêter aux transformations les plus variées ; c'est au plus haut degré un composé de transition.

Les éthers de l'acide pyruvique, sur lesquels les recherches ont porté, sont les pyruvates d'éthyle, d'amyle actif, d'isoamyle, d'allyle et de benzyle.

Sauf le premier, aucun de ces éthers n'avait été signalé.

Je les ai préparés tous, ou à peu près, par la méthode d'éthérification directe, sans agent de condensation qui a le double avantage de donner un bon rendement en éther et de le livrer sans aucune impureté provenant, soit du déshydratant employé, soit des condensations plus profondes qu'il serait capable de produire.

§ 2. — PYRUVATE D'ÉTHYLE (PROPANOATE D'ÉTHYLE)



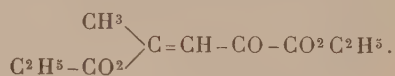
La préparation de cet éther comporte certaines précautions si l'on veut obtenir un bon rendement. En tant qu'acide cétonique, l'acide pyruvique subit des altérations profondes sous l'action des agents de condensation ; il en est de même de son éther. En outre, celui-ci se décompose facilement à la distillation, surtout s'il est accompagné d'impuretés notables, et il est trop soluble dans l'eau pour qu'on puisse l'isoler (sans des pertes notables) en projetant dans l'eau les mélanges qui le renferment.

Böttinger, qui l'a préparé le premier, employait un mélange d'alcool, d'acide pyruvique et d'acide sulfurique qu'il extrayait à l'éther au bout de quelque temps. Dans ce cas,

il se forme accessoirement de notables quantités de pyrotartrate d'éthyle, et la distillation, même sous pression réduite, est rapidement arrêtée par la carbonisation.

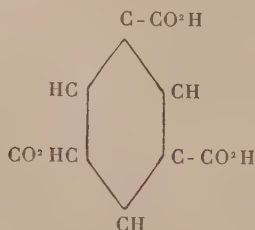
Par cette méthode, j'ai pu obtenir en éther environ la moitié du poids de l'acide employé, soit 38 pour 100 du rendement théorique. Parfois même, le résultat a été beaucoup plus mauvais.

M. Genvresse a opéré différemment : il fait passer dans le mélange d'acide et d'alcool refroidi un courant de gaz chlorhydrique et distille au bout de vingt-quatre heures. Si l'on prolonge la durée de l'action du gaz chlorhydrique en abandonnant plus longtemps le mélange à lui-même, la condensation est plus profonde : il se forme d'autres produits et, en particulier, l'un d'eux, que M. Genvresse a étudié et auquel il a attribué la formule ⁽¹⁾



(¹) Si l'on exagère fortement la durée de l'action du gaz chlorhydrique, on peut obtenir, outre le composé décrit par M. Genvresse, un corps solide fondant à 113°-114°, soluble dans l'alcool, où l'on peut le faire cristalliser.

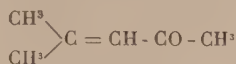
En admettant la formule de M. Genvresse pour son produit de condensation, il était naturel de penser que le produit solide obtenu ensuite était dû à une répétition nouvelle du mécanisme de condensation, c'est-à-dire que c'était l'éther de l'acide trimésique



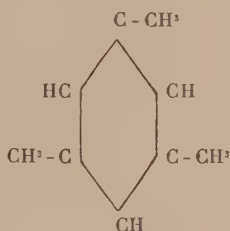
La réaction eût été analogue à celle de l'acétone, qui, sous l'action

On comprend que, dans ces conditions, le rendement en pyruvate d'éthyle, par cette méthode, dépende d'une condensation ultérieure plus ou moins avancée et subisse de ce chef une certaine diminution. De plus, l'éther est tou-

du gaz chlorhydrique, fournit de l'oxyde de mésityle



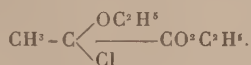
et du mésitylène



mais, en réalité, la réaction n'est pas celle-ci, car on trouve à l'analyse

	Trouvé.		Calculé pour le trimésate d'éthyl $\text{C}^{16}\text{H}^{18}\text{O}^6$.
	I.	II.	
C.....	45,79	45,69	61,22
H.....	6,56	6,29	6,12

Il se pourrait bien que ce corps contienne du chlore et ait, par exemple, pour constitution



	Calculé.
C pour 100.	46,53
H pour 100.	7,20

Ce serait le composé correspondant à ce corps, obtenu par Würtz et Frapolli, en faisant réagir le gaz chlorhydrique sur un mélange d'alcool et d'aldéhyde ordinaire.

Une expérience particulière a d'ailleurs montré que ce corps solide se formait non pas aux dépens du composé de M. Genvresse, mais, au contraire, avant lui, et qu'il constitue, par conséquent, un composé de transition entre ce corps et le pyruvate d'éthyle.

jours souillé de gaz chlorhydrique dont la distillation seule est impuissante à le débarrasser complètement. Quoiqu'il en soit, ce procédé est bien supérieur au précédent, et j'ai pu obtenir par son emploi une assez forte proportion d'éther (60 à 65 pour 100 du rendement théorique).

Cependant ce n'est pas à ce mode opératoire que je m'en suis tenu définitivement ⁽¹⁾. J'ai indiqué précédemment ⁽²⁾ que, dans des conditions que j'ai précisées, l'éthérification de l'acide pyruvique s'effectue intégralement avec les alcools amyliques : j'ai réussi à appliquer au pyruvate d'éthyle cette méthode aussi vieille que la découverte de l'éthérification elle-même.

On fait bouillir pendant quelques heures au réfrigérant ascendant, et sous la pression habituelle, le mélange équimoléculaire d'alcool absolu et d'acide pyruvique cristallisable (le thermomètre marque environ 83° pendant l'ébullition). Puis on distille lentement dans le vide avec un appareil à boules; il passe d'abord un peu d'alcool et d'eau, puis le pyruvate d'éthyle. Lorsqu'il ne reste plus dans le ballon qu'une petite fraction de ce qui le remplissait au début (un dixième environ), on ajoute un peu d'alcool et l'on continue le fractionnement. On obtient ainsi plus de 90 pour 100 du rendement théorique; en outre, le pyruvate d'éthyle ainsi obtenu est absolument pur et ne renferme, ni acide chlorhydrique, ni produits de condensation.

Une opération effectuée sur 300^{gr} d'acide a fourni plus de 350^{gr} d'éther pur et n'a laissé qu'un résidu de 10^{gr} à odeur légèrement piquante, sans la moindre carbonisation.

L'éther pur est un liquide presque incolore, très légè-

⁽¹⁾ J'ai également essayé, mais sans aucun succès, de préparer le pyruvate d'éthyle au moyen du pyruvate de sodium et du bromure d'éthyle en solution alcoolique.

⁽²⁾ *Bull. Soc. Chim.*, t. IX, p. 136; t. XI, p. 764.

rement jaunâtre, d'une odeur agréable voisine de celle de l'acétate d'éthyle, distillant à 66° sous une pression de 18 à 20^{mm}, sans aucune décomposition, à 155°, sous la pression atmosphérique, en jaunissant légèrement.

Sa densité à 14° est de 1,080.

Il est assez soluble dans l'eau; sa solution aqueuse se décompose rapidement en eau et alcool.

Cryoscopie. — On a effectué la détermination cryoscopique dans l'acide acétique.

Point de congélation de l'acide employé.	16°,43
Poids d'acide employé.....	100 ^{gr}

	Poids d'éther employé.	Point de congélation.	Abais- sement.	M.
Première détermination..	2,2907	15°,65	0°,78	114
Deuxième détermination.	4,6179	14,84	1,59	113
Troisième détermination.	6,3874	14,24	2,19	113
Calculé.....				116

Hydrazone. — Le pyruvate d'éthyle s'unit avec énergie à la phénylhydrazine : l'hydrazone correspondante



fond à 114-115°, et est identique avec le composé obtenu par Fischer et Jourdan en éthérifiant l'hydrazone de l'acide pyruvique.

0^{gr}, 1473 de cette hydrazone ont fourni 17^{cc}, 1 d'azote à la température de 17° et sous la pression de 761^{mm}.

	Calculé pour C ¹¹ H ¹⁴ Az ² O ² .	Trouvé.
Az.....	13,59	13,49

Oxime. — Additionné d'une solution aqueuse concen-

trée de chlorhydrate d'hydroxylamine, le pyruvate d'éthyle produit rapidement une émulsion d'oxime qui se concrète en cristaux dès que l'on projette un germe, soit de l'oxime identique, soit d'une oxime homologue, celle du pyruvate d'allyle, par exemple.

Cette oxime fond à 94-95° et est identique avec le produit obtenu par différents auteurs à l'aide d'autres procédés ⁽¹⁾ plus ou moins indirects.

Action de l'aniline sur le pyruvate d'éthyle. — L'aniline agit très vivement sur le pyruvate d'éthyle; si l'on mélange peu à peu des quantités équimoléculaires de ces deux liquides, il se produit un violent échauffement, suffisant pour produire l'ébullition, lorsqu'on opère trop rapidement.

Les deux liquides se mélangent tout d'abord, puis dès que l'on a versé environ la moitié de l'aniline, la solution n'est plus complète : le liquide n'est plus limpide. Le lendemain, la viscosité est plus grande, mais le liquide n'est pas pris en masse; on transforme, par frottement avec un agitateur, le sirop en une bouillie qu'on essore en additionnant d'un peu d'éther ou d'alcool. On lave avec l'un de ces solvants et l'on abandonne à l'évaporation les liqueurs résiduelles (rendement : 60 pour 100 du poids de pyruvate employé).

Le produit obtenu est un corps solide cristallisé blanc, fondant à 146° sans décomposition et cristallisant par refroidissement, un peu soluble dans le benzène et le chloroforme, dans l'éther et l'acide acétique, soluble dans l'alcool chaud, mais insoluble dans l'eau et l'alcool froid.

(1) V. MEYER et J. ZUBLIN, *Berichte*, t. XI, p. 693.

V. MEYER et A. JANNY, *Berichte*, t. XV, p. 1528.

H. BERGREEN, *Berichte*, t. XV, p. 533.

Analyse :

- I. 0,2679^{gr} ont fourni 0,1563 d'eau et 0,7035 d'anhydride carbonique
 II. 0,2577 ont fourni 0,1494 d'eau et 0,6772 d'anhydride carbonique
 III. 0,3331 ont fourni 0,1941 d'eau et 0,8726 d'anhydride carbonique
 IV. 0,5413 ont fourni 38^{cc},3 d'azote à 14° et sous la pression de 758^{mm}
 V. 0,5532 ont fourni 40^{cc},2 d'azote à 14° et sous la pression de 760^{mm}

	Calculé pour C ²⁰ H ¹⁰ Az ² O ³ .	Trouvé.				
		I.	II.	III.	IV.	V.
C.....	71,43	71,62	71,67	71,44	»	»
H.....	5,95	6,48	6,44	6,47	»	»
Az.....	8,33	»	»	«	8,32	8,55

Cryoscopie. — Le poids moléculaire a été déterminé par cryoscopie dans le benzène; la solubilité n'est pas assez considérable pour obtenir un abaissement d'un degré. On a fait deux expériences, relié les deux résultats par une droite et cherché l'abaissement limite.

	I.	II.
Poids de benzène employé.....	42 ^{gr} ,62	42 ^{gr} ,62
Poids de matière employée.....	0 ^{gr} ,2706	0 ^{gr} ,9574
Température de congélation { avant..	5°,49	5°,49
{ après ..	5°,40	5°,19
Abaissement.....	0°,09	0°,30
M.....	345	363

L'abaissement limite est donné par la formule

$$x - 345 = (x - 0,09) \frac{363 - 345}{0°,30 - 0°,09}$$

lorsqu'on y fait $x = 0$.

	Calculé.	Trouvé.
M.....	336	338

La phénylhydrazine agit sur ce corps en donnant un produit blanc fondant à 155° et pour lequel l'analyse a donné les résultats suivants :

- I. $0,2955^{gr}$ ont donné $0,1823$ d'eau et $0,7485$ d'anhydride carbonique
 II. $0,2939$ ont donné $0,1760$ d'eau et $0,7474$ d'anhydride carbonique
 III. $0,2189$ ont donné $17^{cc},6$ d'azote à $15^{\circ},5$ et sous la pression de 768^{mm}

	I.	II.	III.
C.....	69,08	69,35	»
H.....	6,85	6,65	»
Az.....	»	»	9,50

Dans une autre expérience, on a obtenu un produit blanc jaunâtre fondant à 119° - 120° en verdissant puis brunissant, pour lequel on a trouvé :

Az pour 100 11,70

Les eaux de lavage du produit de condensation de l'aniline avec le pyruvate d'éthyle abandonnent un nouveau dépôt assez abondant d'un corps fondant beaucoup plus haut que le précédent, à 246° , qui paraît être l'acide aniluvitonique; en effet, il a donné à l'analyse des résultats tout à fait comparables à ceux que Böttinger a obtenus pour l'acide aniluvitonique et qui ont été indiqués dans le Chapitre I (p. 14) : deux séries de nombres correspondant, l'une au produit anhydre incomplètement pur, et l'autre à un produit contenant une demi-molécule d'eau de cristallisation.

1^o Produit de premier jet lavé à l'alcool chaud :

	Calculé pour $C^{11}H^9AzO^2$.	Trouvé.			
		I.	II.	III.	IV.
C.....	70,58	68,35	69,06	69,60	68,75
H.....	4,81	5,03	5,08	4,94	4,77

2° Produit cristallisé dans l'alcool bouillant :

	Calculé pour $C^{11}H^9AzO^2 + \frac{1}{2}H^2O$.	Trouvé.		
		I.	II.	III.
C.....	67,34	67,38	67,45	»
H.....	5,10	4,97	5,17	»
Az.....	7,14	»	»	7,30

Sa formation peut s'expliquer aisément : le pyruvate d'éthyle, facilement saponifiable, est décomposé en partie par l'eau résultant de la condensation ; l'acide pyruvique mis en liberté donne, avec l'aniline, de l'acide anilpyruvique qui est transformé en acide aniluvitonique sous l'action de l'alcool mis en liberté également par la condensation qui s'est effectuée tout d'abord.

Ces allures sont les mêmes si l'on opère la condensation au sein d'un dissolvant tel que l'alcool.

Il reste finalement un léger résidu très sirupeux, composé en grande partie d'aniline qui, soumis à une distillation dans la vapeur d'eau, fournit encore une petite portion du produit fondant à 246°.

0^{sr},3718 de ce produit donnent 24^{cc},5 d'azote à 18° et sous la pression de 756^{mm}.

	Calculé pour $C^{11}H^9AzO^2$ (ac. aniluvitonique).	Trouvé.
Az.....	7,57	7,48

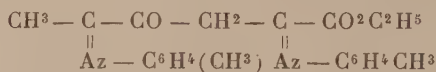
Action de la paratoluidine sur le pyruvate d'éthyle.—

On verse dans du pyruvate d'éthyle pur, préparé par étherification directe (10^{sr}), la toluidine purifiée par distillation et cristallisation (9^{sr}) ; la paratoluidine se dissout dans l'éther. Au bout de très peu de temps, le mélange se trouble ; le lendemain tout est pris en une masse visqueuse qu'on broie avec un peu d'alcool et qu'on essore.

On obtient ainsi environ 10^{gr} d'un corps blanc qu'on fait cristalliser dans l'alcool bouillant.

Les eaux-mères abandonnent ensuite un nouveau dépôt qu'on sépare et qu'on purifie de même.

Les différentes fractions sont identiques; le corps obtenu fond à 197°, c'est le composé de condensation normal.



0^{gr},3892 ont donné 25^{cc},9 d'azote à 16°,5 et sous la pression de 756^{mm}.

	Calculé pour C ²² H ²⁴ Az ² O ² .	Trouvé.
Az.	7,69	7,70

Si, au lieu d'employer du pyruvate d'éthyle pur, on emploie un échantillon obtenu en traitant par un courant de gaz chlorhydrique un mélange d'acide pyruvique et d'alcool, on obtient (1), outre le produit précédent, un autre composé cristallisé blanc fondant à 143°, pour lequel l'analyse a donné :

- I. 0^{gr},3297 ont donné 20^{cc},7 d'azote à 18° et sous la pression de 757^{mm}.
 II. 0^{gr},3722 » 23^{cc},35 d'azote à 19° et sous la pression de 756^{mm}.

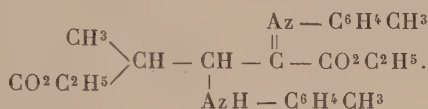
	Trouvé.	
	I.	II.
Az.	7,22	7,17

Ce composé provient vraisemblablement de l'action de la paratoluidine sur le produit de condensation plus complète du pyruvate d'éthyle observé par M. Genvresse.



(1) Voir *Bull. Soc. Chim.*, t. XIII, p. 480.

Il n'est pas impossible qu'une molécule de toluidine réagisse sur le groupe cétonique avec élimination d'une molécule d'eau et qu'une autre se fixe sur la double liaison de manière à donner, par exemple,



La teneur en azote (6,86 pour 100) correspondrait assez bien avec les valeurs observées et indiquées plus haut.

§ 3.— PYRUVATE D'ISOAMYLE (PROPANOATE DE MÉTHYLE-3-BUTYLE)



On le prépare de la façon suivante (1) : le mélange en quantités équimoléculaires d'acide pyruvique cristallisable et d'alcool amylique est maintenu pendant quelques heures à l'ébullition au réfrigérant ascendant à la pression ordinaire. La température du reflux s'établit vers 100° et s'abaisse à mesure que l'éthérification se complète. On remplace ensuite le réfrigérant ascendant par un appareil Le Bel à trois boules, suivi d'un réfrigérant descendant et l'on distille *assez lentement* au bain-marie sous une pression de 10^{mm} à 15^{mm}.

Il passe d'abord une petite quantité d'eau, celle qui correspond à la limite d'éthérification habituelle, puis l'éther amylique passe régulièrement jusqu'à ce qu'il ne reste pour ainsi dire rien dans le ballon qui renfermait le mélange. Le rendement est théorique.

On n'a pas pu déceler, tant dans les produits de la distillation que dans le léger résidu qu'elle abandonne, la présence de plus de 2^{gr} d'acide ; ce qui correspond, dans

(1) *Bull. Soc. Chim.*, t. IX, p. 136.

les conditions de l'expérience, à 1 pour 100 d'acide non étherifié.

Cet éther est un liquide limpide, blanc jaunâtre, d'odeur agréable, analogue à celle de l'acétate d'amyle. Il bout à 86° sous la pression de 14^{mm} et à 185° environ sous la pression ordinaire, sans décomposition notable.

Sa densité est de 0,978 à 17°.

Sa phénylhydrazone, très soluble dans l'éther et, par suite, assez difficile à isoler, fond vers 185°-186°. Si l'on fait cristalliser cette hydrazone dans l'alcool, elle se transforme partiellement en hydrazone du pyruvate d'éthyle. Elle est également altérée par cristallisation dans l'acide acétique.

Le pyruvate d'amyle agit sur l'aniline comme le pyruvate d'éthyle, sans donner cependant, comme lui, naissance à deux produits distincts : si l'on soumet à des cristallisations fractionnées dans l'éther ou dans l'alcool le produit obtenu par l'action directe de l'éther et de l'aniline, on n'obtient jamais qu'un produit.

Après cristallisation dans l'alcool, le composé fondant à 126°-127° a été analysé :

I. 0,1926 ont donné^{gr}₁₀₀^{cc} 0,1182 d'eau et 0,5167 d'anhydride carbonique.

II.	0,2419	»	0,1437	»	0,6479	»		
III.	0,3177	»	0,2000	»	0,8503	»		
IV.	0,2815	»	0,1798	»	0,7524	»		
V.	0,4864	»	31,4	d'azote à 18° sous la pression de	765 ^{mm}			
VI.	0,4145	»	26,8	14°	»	757 ^{mm}		
VII.	0,4308	»	27,9	18°	»	757 ^{mm}		

Calculé pour		Trouvé.						
C ²³ H ²⁶ Az ² O ³ .		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
C.	73,01	73,16	73,04	72,99	72,89	»	»	»
H.	6,87	6,82	6,60	6,99	7,09	»	»	»
Az.	7,40	»	»	»	»	7,50	7,57	7,45

Ce produit est soluble dans l'éther et cristallise par évaporation en amas de jolies aiguilles; il est également soluble dans le benzène et s'en sépare en cristaux feutrés opaques; il est soluble dans le chloroforme et l'alcool chaud, peu soluble dans l'alcool froid, insoluble dans l'eau à chaud comme à froid.

Son poids moléculaire a été déterminé dans l'acide acétique en faisant deux expériences, comme pour le composé éthylique :

	I.	II.
Poids d'acide acétique employé.....	50 ^{gr}	50 ^{gr}
Poids de matière employée	0,5171	1,6454
Température de congélation { avant.....	16°, 28	16°, 28
{ après.....	16°, 15	15°, 90
Abaissement.....	0°, 13	0°, 38
M.....	361	338

L'abaissement limite est donné par la formule

$$y - 361 = (x - 0°, 13) \frac{361 - 338}{0, 13 - 0, 38}$$

dans laquelle on fait $x = 0$.

	Calculé.	Trouvé.
M.....	378	373

Une expérience en solution benzénique a donné 386.

Poids de benzène employé.....	338 ^r
Poids de matière employée.....	1 ^{gr} , 1976
Température de congélation { avant.....	5°, 49
{ après	5°, 03
Abaissement.....	0°, 46

Le pyruvate d'amyle s'unit également à la paratoluidine en donnant un corps blanc fondant à 140°, se resolidifiant par refroidissement.

On a utilisé pour l'analyse un composé purifié par

deux cristallisations dans le benzène bouillant :

0,1932 ont donné 0,1321 d'eau et 0,5192 d'anhydride carbonique.

	Calculé pour $C^{25}H^{30}Az^2O^3$.	Trouvé.
C.....	73,89	73,29
H.....	7,39	7,59

Pour la détermination de l'azote, on s'est servi d'un produit un peu moins pur, cristallisé une seule fois dans l'éther, encore un peu jaunâtre :

0^{gr}, 2458 ont donné 15^{cc}, 35 d'azote à 16°, 5
et sous pression de 756^{mm}.

	Calculé.	Trouvé.
Az.....	6,86	7,22

Lorsqu'on mélange le pyruvate d'amyle avec l'ortho- ou la métatoluidine, il se produit un échauffement sensible; au bout de plusieurs mois, le mélange est visqueux, noirâtre; mais on n'a pas pu réussir à isoler de composés cristallins.

§ 4. — PYRUVATE D'AMYLE ACTIF (PROPANOATE DE MÉTHYLE-2-BUTYLE) : $CH^3 - CO - CO^2 - C^5H^{11}$.

Le pyruvate d'amyle a été préparé par éthérification directe, sans agent déshydratant, comme le pyruvate d'iso-amyle. L'opération s'effectue régulièrement et avec un rendement excellent.

On commence par faire bouillir le mélange au réfrigérant ascendant à la pression normale : le thermomètre marque d'abord 100° et descend ensuite peu à peu à mesure que l'éthérification s'effectue.

La limite d'éthérification est d'environ 60 pour 100 au bout de quelques heures.

On adapte alors au ballon un tube à boules qu'on fait suivre d'un réfrigérant descendant et l'on distille très lentement dans le vide. Il passe d'abord de l'eau, puis régulièrement l'éther passe jusqu'à ce qu'il ne reste plus qu'un très léger résidu. On sèche sur du chlorure de calcium et l'on redistille. Le produit est alors pur, son pouvoir rotatoire ne change pas par une nouvelle distillation.

Le pyruvate d'amyle est un liquide limpide, mobile, incolore, d'une odeur plutôt agréable, mais légèrement piquante. Il bout à 85°-86° sous la pression de 16^{mm} et à 185°-186° sous la pression habituelle, sans décomposition notable. Sa densité est de 0,984 à 15°.

Analyse :

0^{gr},3566 ont fourni 0^{gr},2942 d'eau et 0^{gr},7911 d'acide carbonique; d'où

	Trouvé.	Calculé pour C ⁵ H ¹⁴ O ³ .
C.....	60,50	60,76
H.....	9,16	8,86

Poids moléculaire. — On a effectué la détermination cryoscopique dans l'acide acétique :

Point de congélation de l'acide employé..... 16°,480
Poids d'acide employé..... 87^{gr},465

	Poids de pyruvate d'amyle.	Point de congélation.	Abaisse- ment.	Poids molécu- laire.
Première détermination.	3,5744	15,480	1,000	159
Deuxième détermination.	5,3139	14,982	1,498	158
Troisième détermination.	7,2103	14,490	1,99	161
Calculé				158

Le poids moléculaire en solution acétique est donc rigoureusement normal.

Pouvoir rotatoire. — Le pouvoir rotatoire du corps liquide est $3^{\circ}50'$ dans un tube de $10^{\text{cm}}, 43$; d'où

$$[\alpha]_{\text{D}}^{15} = 3^{\circ}25'.$$

En solution acétique, on a trouvé :

Solution à 8 pour 100 environ. $\alpha = 0^{\circ}34'$ d'où $[\alpha]_{\text{D}}^{15} = 3^{\circ}29'$

Solution à 15 pour 100 environ. $\alpha = 1^{\circ}02'$ d'où $[\alpha]_{\text{D}}^{15} = 3^{\circ}26'$

En solution dans l'éther acétique :

Solution à 15 pour 100 environ. $\alpha = 0^{\circ}48'$ d'où $[\alpha]_{\text{D}}^{15} = 3^{\circ}12'$

Solution à 25 pour 100 environ. $\alpha = 1^{\circ}44'$ d'où $[\alpha]_{\text{D}}^{15} = 3^{\circ}21'$

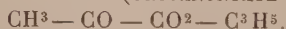
Le pouvoir rotatoire n'est donc pas altéré en solution dans l'éther ou dans l'acide acétique.

Enfin l'indice de réfraction pour la raie D et à la température d'environ 18° est $1,4206$.

La détermination des indices pour les autres raies importantes du spectre a permis de calculer la formule de dispersion et d'en déduire $n_{\infty} = 1,4091$.

Si l'on porte cette valeur dans l'expression $\frac{n-1}{D}$ M de la réfraction moléculaire, on obtient $65,73$; calculé $66,23$. Le produit de condensation du pyruvate d'amyle actif avec l'aniline, se forme et se sépare comme son isomère inactif; il fond à 110° - 111° ; on n'a pas observé d'autre produit dans la réaction.

§ 5. — PYRUVATE D'ALLYLE (PROPANOATE DE 2-PROPÉNYLE)



Comme type d'un éther pyruvique non saturé, on a choisi le pyruvate d'allyle; on l'a préparé en faisant passer un courant de gaz chlorhydrique dans le mélange refroidi d'alcool et d'acide et distillant ensuite *lentement* sous pression réduite. On ne constate pas de condensa-

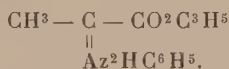
tion plus avancée du pyruvate d'allyle et l'on n'a qu'un résidu gommeux insignifiant : le rendement est très bon, quoique inférieur à celui qu'on observe dans la préparation des pyruvates d'éthyle et d'amyle.

Le pyruvate d'allyle est un liquide incolore, à odeur piquante, bouillant à 65° sous une pression de 14^{mm} et à 165° à la pression atmosphérique, sans décomposition appréciable. Sa densité est de 1,082 à 17°,5.

Cryoscopie :

			Calculé.
Poids d'acide acétique.....	56,890	58,170	»
Poids d'éther.....	1,7997	1,1814	»
Température de congélation {	avant. 16°,09	16°,22	»
	après. 14°,96	15°,50	»
M.....	109	110	128

Il s'unit à la phénylhydrazine avec une grande énergie en donnant un produit jaune (1), fondant à 185°, qui ne paraît pas être l'hydrazone



I.... 0,1785 ont donné 24^{cc},1 d'azote à 17°,5 et sous 761^{mm} de pression,
II.... 0,2017 » 27^{cc},3 » 14°,5 » 755^{mm} »

	Calculé pour C ¹² H ¹⁴ Az ² O ² .	Trouvé.	
		I.	II.
Az.....	12,84	15,65	15,78

Le pyruvate d'allyle s'unit directement au chlorhydrate d'hydroxylamine en donnant une oxime fondant à 77°.

Le pyruvate d'allyle s'unit à l'aniline en donnant un produit fondant à 136° sans décomposition :

(1) Peut-être une molécule de phénylhydrazine se fixe-t-elle en outre sur la double liaison allylique. On a alors dans ce cas : calculé Az pour 100, 17,17.

- I.... 0,2460 ont donné 0,1314 d'eau et 0,6526 d'anhydride carbonique.
 II... 0,4667 ont donné 33^{cc},3 d'azote à 17°,5 et sous la pression de 750^{mm}.

	Calculé pour $C^{21}H^{20}Az^2O^3$.	Trouvé.
C.....	72,41	72,35
H.....	5,74	5,93
Az.....	8,04	8,17

§ 6. — PYRUVATE DE BENZYLE (PROPANOATE DE BENZYLE)



On le prépare comme les pyruvates d'éthyle et d'amyle en cohobant les premières portions qui passent après l'eau à la distillation sous pression réduite.

C'est un liquide bouillant à 103°-104° sous une pression de 36^{mm} et 207°-208° à la pression ordinaire, sans aucune décomposition. Sa densité est de 1,090 à 14°.

Il donne avec la phénylhydrazine une hydrazone qui se produit à la longue dans le mélange sans dissolvant des deux liquides. C'est un corps jaune fondant à 150° très soluble dans l'éther et le chloroforme.

Le pyruvate de benzyle s'unit facilement à l'aniline en donnant un produit de condensation fondant à 173°-174°. L'analyse d'un produit incomplètement purifié a donné :

- I. 0,2298 ont donné 0^{cc},1212 d'eau et 0,6431 d'anhydride carbonique.
 II. 0,2900 » 19,3 d'azote à 18° et sous la pression de 756^{mm}.

	Calculé pour $C^{25}H^{22}Az^2O^3$.	Trouvé.
C.....	75,38	76,32
H.....	5,53	5,86
Az.....	7,03	7,64

Si l'on abandonne le produit de condensation dans le

liquide où il se produit, il se modifie, disparaît en partie : le corps définitif fond à 227° après avoir suinté à 220° et fournit à l'analyse les résultats suivants :

- I. 0,3133 donnent $0^{\text{cc}},1601$ d'eau et 0,9280 d'anhydride carbonique.
 II. 0,1527 » $0^{\text{cc}},0851$ » 0,4496 d'anhydride carbonique.

Trouvé.

C.....	80,78	80,30
H.....	5,67	6,19

Nota. — Si l'on soumet un mélange équimoléculaire d'acide pyruvique et d'alcool benzylique à l'action prolongée du gaz chlorhydrique, on obtient des traces d'un corps solide blanc, difficile à isoler de la masse visqueuse qui le renferme. Cela indique une condensation plus profonde que l'éthérification. On neutralise le sirop acide en le jetant dans l'eau et ajoutant du carbonate de soude jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'effervescence, puis on reprend à l'éther et l'on distille ce dernier. On distille ensuite dans le vide; on obtient un liquide limpide, très réfringent, passant entre 95° et 100° sous une pression de 3 à 4^{mm} , c'est-à-dire à peu près à la même température que le pyruvate de benzyne, auquel il paraît identique à première vue.

Cependant les deux liquides ne possèdent pas la même odeur et la combustion de ce dernier ne conduit pas aux nombres théoriques :

	Calculé pour $\text{C}^{10}\text{H}^{10}\text{O}^2$.	Trouvé.
C.....	67,41	64,49
H.....	5,61	5,85

De même sa grandeur moléculaire n'est pas celle du pyruvate de benzyne :

Poids d'acide acétique employé..	58 ^{gr} ,25	
» de matière.....	1 ^{gr} ,8486	
Point de congélation	{ avant..... 16°,22 après..... 15°,34	
M.....		calculé 168

Les deux liquides se comportent différemment vis-à-vis de la phénylhydrazine et de l'aniline.

Tandis que le pyruvate de benzyle s'unit très lentement à la phénylhydrazine pour donner un composé *jaune fondant à 150°*, le liquide actuel, chauffé légèrement avec la phénylhydrazine, se prend en une masse de cristaux *blancs*, au toucher gras, à l'éclat argentin, fondant à 255°, pour lesquels l'analyse a donné :

I.. 0,2342 donnent 31^{cc},9 d'azote à 18°,5 et sous la pression de 764^{mm}.

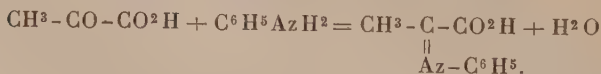
	Calculé pour C ¹⁶ H ¹⁶ Az ² O ² .	Trouvé.
Az.....	10,45	15,78

On n'a donc point affaire au pyruvate de benzyle pur ; ce corps s'unit d'ailleurs très facilement à l'aniline en donnant un composé blanc qui ne paraît pas identique au produit de condensation de l'aniline et du pyruvate de benzyle.

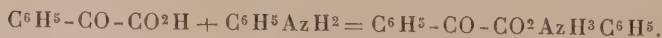
CHAPITRE III.

§ 1.

De ce que l'on a vu dans le Chapitre I, il résulte que l'acide pyruvique ne se comporte pas vis-à-vis des bases aromatiques primaires comme le fait d'ordinaire un acide avec une base : *Il ne forme pas de sel proprement dit*. Le groupement cétonique qu'il renferme intervient pour donner naissance à un produit de condensation



Dans les mêmes conditions, l'acide phénylglyoxylique se comporte d'une façon toute différente et fournit *exclusivement le sel correspondant*



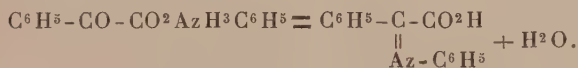
Il était assez curieux de rencontrer une telle diffé-

rence d'allure chez deux acides d'une structure si voisine.

La substitution du radical phénylique C^6H^5 au radical méthylique CH^3 était-elle capable de modifier si profondément les tendances de la molécule et de rétablir, à l'avantage du carboxyle de l'acide phénylglyoxylique, l'équilibre rompu en faveur du groupe cétonique de l'acide pyruvique?

Il m'a semblé que la déchéance de la fonction cétonique prépondérante dans l'acide pyruvique ne pouvait être aussi complète et que, dans la molécule de l'acide phénylglyoxylique, cette fonction devait avoir encore des tendances à reprendre son influence.

Les apparences observées lorsqu'on soumet le phénylglyoxylate d'aniline à l'action de la chaleur n'ont fait que me confirmer dans cette manière de voir. Le renversement des fonctions actives se traduit alors par perte d'une molécule d'eau, et à ce moment le sel d'aniline se transforme en acide anilé plus stable



Je n'ai pas réussi à isoler de cette manière le produit de la transformation, mais j'y suis arrivé par une autre voie.

L'alcool méthylique froid produit spontanément la transformation du phénylglyoxylate d'aniline en acide anilphénylglyoxylique.

Cette réaction très curieuse, par le résultat auquel elle conduit, ne l'est pas moins quant à la forme expérimentale qu'elle affecte.

Si l'on dissout le sel d'aniline dans une petite quantité d'alcool, la liqueur ne tarde pas à se troubler, et, au bout de quelques minutes, tout est pris en masse : la transformation est intégrale.

D'autres processus, dissolution dans l'alcool ordinaire, ébullition prolongée avec le benzène ou le chloroforme réalisent finalement la même transformation.

Cette étrange modification d'équilibre intramoléculaire est donc singulièrement facile, puisqu'elle se produit non seulement sous l'influence de la chaleur, mais encore sous l'influence d'un alcool à froid.

Il faut ajouter que la transformation inverse est possible : si l'on projette de l'acide anilphénylglyoxylique dans l'eau bouillante, celle-ci en dissout une grande quantité ; par refroidissement, il se dépose exclusivement du phénylglyoxylate d'aniline et, par évaporation des eaux-mères, on en recueille une nouvelle et d'ailleurs très faible portion.

L'eau bouillante produit donc la transformation intégrale de l'acide anilphénylglyoxylique en phénylglyoxylate d'aniline.

En conséquence, la dissimilitude des deux acides cétoniques n'est qu'apparente : dans les deux molécules, l'influence de la fonction cétonique l'emporte, mais à un degré différent, sur celle de la fonction acide.

J'ai étudié l'action sur l'acide phénylglyoxylique de différentes bases primaires : l'aniline, les deux toluidines ortho et para, la métaxyldine et les deux naphtylamines.

Toutes ces bases m'ont donné régulièrement et sans différence appréciable le sel correspondant, sauf l' α -naphtylamine qui s'est placée à part ici comme dans le cas de l'acide pyruvique.

Le parallélisme ne s'est pas poursuivi dans la transformation intramoléculaire.

L'ortho-toluidine et la métaxyldine ne m'ont pas fourni le produit de migration acide ; l'aniline, la para-toluidine et la β -naphtylamine l'ont donné dans les mêmes conditions.

Ces bases se sont comportées d'une manière identique

vis-à-vis de l'alcool méthylique froid, du benzène et du chloroforme bouillants.

L'action de la chaleur semble rapprocher davantage la xylidine du second groupe.

§ 2. — ACIDE PHÉNYLGLYOXYLIQUE.



L'acide phénylgyoxylique ou benzoylformique a été découvert en 1877 par Claisen.

Ce savant l'a obtenu en saponifiant le nitrile correspondant, le cyanure de benzoyle



par l'acide chlorhydrique concentré à froid.

Il opérait comme suit :

On enferme dans un tube scellé 20^{gr} à 30^{gr} de cyanure de benzoyle bien pur bouillant à température fixe et débarrassé soigneusement des portions liquides; on ajoute deux volumes et demi d'acide chlorhydrique concentré ($D = 1,20$), et l'on abandonne le tout pendant dix jours à la température ordinaire. On extrait alors à l'éther et l'on obtient par évaporation de celui-ci un sirop épais jaunâtre que l'on redissout dans du carbonate de potasse. Après élimination des matières résineuses qui se séparent, on extrait de nouveau à l'éther de manière à éliminer un produit amide, bien cristallisé.

On précipite alors l'acide de sa solution alcaline au moyen d'acide chlorhydrique; il se sépare une couche huileuse d'acide que l'on extrait de nouveau à l'éther. Par évaporation de cette solution éthérée, on obtient un liquide huileux jaune qui se concrète, par un séjour prolongé dans un dessiccateur en une masse cristalline (500^{gr} de cyanure fournissent environ 400^{gr} d'acide à peu près pur, sauf un peu d'eau et d'éther).

J'ai employé cette méthode, mais en la simplifiant un peu.

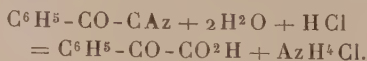
Dans un flacon à col droit d'un litre, fermé par un bouchon de porcelaine à vis, on met 100^{gr} de cyanure de benzoyle bien pur et 500^{gr} environ d'acide chlorhydrique concentré. On agite et l'on abandonne le flacon à lui-même en l'ouvrant régulièrement une fois par jour pour éviter une trop forte élévation de pression. Dans ces conditions, il n'y a absolument rien à craindre et le bouchon suffit parfaitement à tenir la pression qui se développe pendant une journée.

Au bout d'un jour ou deux, la solution est complète, puis il se dépose au fond du flacon une huile qui vraisemblablement est une amide. Cette huile disparaît à son tour et est remplacée par des cristaux de chlorhydrate d'ammoniaque.

A mesure que ces cristaux s'accumulent apparaît une nouvelle matière huileuse dont la masse s'accroît peu à peu. Au bout de dix jours, tout est terminé : le dépôt huileux n'augmente plus et il n'y a qu'une pression insignifiante à l'ouverture des flacons.

On filtre alors directement le produit de l'opération sur du papier résistant aux acides.

Il reste sur le filtre du chlorhydrate d'ammoniaque en quantité correspondant à ce qu'exige l'équation



Les liqueurs qui passent forment une double couche : l'une huileuse se concrète, dès que l'on décante, en une bouillie cristalline; l'autre aqueuse, abandonne du jour au lendemain une nouvelle récolte en produit cristallisé identique au premier (¹).

On dissout les deux portions dans l'éther, on filtre pour séparer d'un peu de chlorhydrate d'ammoniaque, et par

(¹) Si on lave le chlorhydrate d'ammoniaque à l'éther, on obtient une solution qui, évaporée, fournit une nouvelle et dernière portion, faible d'ailleurs, d'acide phénylglyoxylique cristallisé.

évaporation on a une matière cristallisée très sensiblement pure. (Rendement 100^{gr} environ pour 100^{gr} de cyanure.) L'opération a la même allure, mais elle est plus rapide si l'on opère avec de l'acide chlorhydrique ⁽¹⁾ saturé à 0°.

On a caractérisé l'acide par sa phénylhydrazone : celle-ci s'obtient très aisément soit avec l'acide pur, soit avec la solution chlorhydrique brute telle qu'on l'obtient dans la préparation. On fait cristalliser le corps obtenu dans l'alcool chaud ; les aiguilles jaune d'or ainsi obtenues ont été analysées :

I.	0,2735	ont donné 28,2 ^{cc}	d'azote à 19°	et sous la pression de	
					754 ^{mm}
II.	0,3033	»	31,5	»	19 et sous la pression de
					754 ^{mm}
		Calculé		Trouvé.	
		pour			
		C ¹⁴ H ¹² Az ² O ² .		I.	II.
Az.....	11,66			11,75	11,78

§ 3. — ACTION DE L'ANILINE SUR L'ACIDE PHÉNYLGLYOXYLIQUE.

On mélange en solution étherée des quantités équimoléculaires d'acide et d'aniline ; cette opération peut s'effectuer très rapidement sans que l'on ait à craindre d'échauffement notable.

Les premières portions de l'acide déterminent dans la solution étherée de la base un précipité qui se redissout ; dès qu'on a versé une assez petite fraction d'acide, le précipité persiste. Il ne paraît pas y avoir, comme cela arrive pour l'acide pyruvique, un dégagement subit de chaleur à un moment particulier de la réaction.

(1) Il peut arriver, et cela tient à la pureté du cyanure employé, que le produit huileux ne se concrète pas immédiatement ; on réunit alors à la première couche huileuse, celle qui se dépose ensuite dans la liqueur chlorhydrique, et on les place dans un dessiccateur : elles ne tardent pas à cristalliser.

On essore immédiatement le solide blanc et on le lave à l'éther. (Rendement : 100 pour 100 du poids d'acide employé.)

Il se présente alors en paillettes grasses, d'un éclat assez brillant, rappelant celui de l'acide benzoïque et de beaucoup d'autres sels d'aniline ; il possède la composition du phénylglyoxylate d'aniline



I... 0,2977 ont donné 0,1436 d'eau et 0,7556 d'anhydride carbonique.

II.. 0,2922 » 0,1342 d'eau et 0,7376 d'anhydride carbonique.

	Calculé pour $\text{C}^{14}\text{H}^{13}\text{AzO}^3$.	Trouvé.	
		I.	II.
C.....	69,13	69,22	68,84
H.....	5,35	5,36	5,10

Ce corps suinte à 97° en perdant de l'eau ; il se resolidifie ensuite pour ne fondre qu'à 137° en se décomposant très vivement ; le liquide qui reste dans le tube à point de fusion a une couleur jaune verdâtre et ne présente aucune trace de carbonisation.

Les eaux-mères éthérées où se dépose le sel précédent abandonnent par évaporation un nouveau corps cristallisé en petits prismes très bien formés, de couleur jaune rougeâtre, très différent par l'aspect du premier dépôt. Cependant, les deux matières sont bien identiques ; il suffit de faire cristalliser la première dans l'éther pour obtenir la seconde.

Le corps prismatique suinte à 97° et fond à 137° ; il a la composition du phénylglyoxylate d'aniline.

I... 0,3162 donnent 0,1542 d'eau et 0,7981 d'anhydride carbonique.

II.. 0,4052 » 20^{cc},8 d'azote à 15° et sous la pression de 760^{mm}.

	Calculé pour $C^{14}H^{13}AzO^2$.	Trouvé.	
		I.	II.
C.....	69,13	68,83	»
H.....	5,35	5,42	»
Az.....	5,76	»	6,01

Les deux échantillons de sel donnent, avec l'acide sulfurique et le benzène, la coloration rouge caractéristique découverte par Claisen ⁽¹⁾ pour l'acide phénylglyoxylique.

Action de l'eau. — L'eau froide dissout sans l'altérer le phénylglyoxylate d'aniline, mais en très petite proportion; l'eau chaude le dissout facilement et l'abandonne cristallisé par refroidissement.

Action du benzène et du chloroforme. — Le benzène froid dissout très peu le sel d'aniline; si on le projette dans le benzène bouillant, de façon à opérer très rapidement la dissolution, celle-ci s'effectue complètement et, par refroidissement, le sel se dépose cristallisé en jolies paillettes brillantes. C'est un excellent moyen pour le purifier.

Mais si l'on opère moins rapidement, si l'on s'attache au contraire à prolonger l'action du benzène bouillant sur le sel, celui-ci se transforme au sein de la liqueur, s'insolubilise, et par filtration on recueille sur le filtre un nouveau produit blanc pulvérulent, absolument insoluble dans le benzène bouillant, fondant à 151° en se

(1) Je ne crois pas inutile d'indiquer deux autres réactions colorées de l'acide phénylglyoxylique :

1° Le diphenylméthane en solution dans l'acide sulfurique concentré donne une coloration rouge cerise avec une très petite quantité d'acide phénylglyoxylique.

2° L'acénaphène, dans les mêmes conditions, donne une coloration vert foncé.

Rien de semblable avec le triphénylméthane, la naphthaline, l'anthracène.

décomposant sans paraître éprouver jusque-là aucune altération. Si la durée de chauffe est suffisante, la transformation est intégrale, sinon, la liqueur benzénique filtrée abandonne par refroidissement une cristallisation de phénylglyoxylate d'aniline.

Dans tous les cas, la séparation des deux matières s'effectue par simple filtration de la solution benzénique bouillante.

Le chloroforme bouillant agit comme le benzène.

Si l'on fait bouillir le phénylglyoxylate d'aniline avec le chloroforme, la solution paraît d'abord s'effectuer presque complètement, puis la liqueur se trouble et il se fait un précipité qui s'exagère avec la durée de chauffe.

Par refroidissement de la liqueur filtrée, on recueille un dépôt cristallin de phénylglyoxylate d'aniline parfaitement pur.

0,2488 ont donné 0,1261 d'eau et 0,6302 d'anhydride carbonique.

	Calculé.	Trouvé.
C.....	69,15	69,08
H.....	5,34	5,63

Le corps insoluble, lavé au chloroforme bouillant, fond à 151° en se décomposant; d'après sa décomposition, il renferme une molécule d'eau de moins que le phénylglyoxylate d'aniline.

0,2519 ont donné 0,1191 d'eau et 0,6835 d'anhydride carbonique.

	Calculé pour C ¹⁴ H ¹¹ AzO ² .	Trouvé.
C.....	74,66	74,00
H.....	4,88	5,16

Le chloroforme, comme le benzène, permet de réaliser la purification du sel d'aniline si l'on opère rapidement la dissolution, et au contraire sa complète transformation si l'on prolonge la durée de chauffe.

Action de l'alcool méthylique. — Si l'on projette le phénylglyoxylate d'aniline dans l'alcool méthylique, pur ou non (3 parties), il commence par s'y dissoudre très rapidement; au bout de quelques minutes, il se forme dans la liqueur quelques paillettes blanches cristallisées; les paillettes s'accroissent très rapidement et tout est bientôt pris en une masse blanche que l'on essore et qu'on lave avec un peu d'alcool méthylique; le poids de matière obtenue est presque égal au poids de sel employé.

Ce produit fond à 151° et est identique aux produits obtenus dans l'action du benzène et du chloroforme bouillants.

- I... 0,3308 ont donné 0,1573 d'eau et 0,9003 d'anhydride carbonique.
 II.. 0,5627 » 30^{cc},0 d'azote à 16° et sous la pression de 756^{mm}.
 III. 0,5488 » 28^{cc},9 d'azote à $14^{\circ},5$ et sous la pression de 745^{mm}.

	Calculé pour C ¹⁴ H ¹¹ AzO ² .	Trouvé.		
		I.	II.	III.
C.....	74,66	74,23	»	»
H.....	4,88	5,28	»	»
Az.....	6,22	»	6,13	6,05

La même réaction s'effectue bien entendu avec tous les échantillons de sel, pur ou non.

Action de l'alcool ordinaire. — L'alcool dissout facilement le phénylglyoxylate d'aniline, surtout à chaud, mais on n'observe dans aucun cas de précipitation analogue à la précédente; par évaporation, on recueille d'ailleurs le produit de transformation obtenu précédemment (¹).

(¹) Les autres alcools semblent opérer la même transformation: mais les uns, comme l'alcool amylique, se comportent à la manière de l'alcool méthylique (reprécipitation); les autres, tels que l'alcool allylique, se comportent comme l'alcool éthylique.

I... 0^{gr},3218 ont donné 0,1478 d'eau et 0,8791 d'anhydride carbonique.

II.. 0^{gr},6703 ont donné 34^{cm},9 d'azote à 15° et à la pression de 760^{mm}.

	Calculé pour C ¹⁴ H ¹¹ Az O ² .	Trouvé.	
		I.	II.
C.....	74,66	74,50	»
H.....	4,88	5,10	»
Az.....	6,22	»	6,09

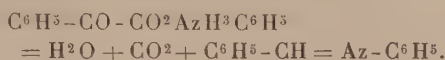
Action de la phénylhydrazine. — Si l'on dissout le phénylglyoxylate d'aniline (3^{gr}) dans l'éther (environ 30^{gr}), et si l'on ajoute à cette solution quelques gouttes (1^{gr}) de phénylhydrazine, il se fait un abondant précipité qu'on filtre et qu'on essore à la trompe (2^{gr}). Ce corps est jaune, il fond vers 150°, après avoir suinté quelques degrés plus bas.

Action de la chaleur. — 1° Ainsi qu'il a déjà été indiqué, si l'on examine dans l'appareil à déterminer les points de fusion un échantillon quelconque de phénylglyoxylate d'aniline, on le voit suinter en perdant de l'eau vers 87°-90°; puis il se resolidifie et ne fond plus qu'à 138° en se décomposant et perdant de l'acide carbonique.

2° On place dans une nacelle un poids déterminé de sel, et l'on introduit la nacelle dans un tube de verre dans lequel on peut faire, à l'aide d'une trompe à mercure, un vide parfait, et qui peut en même temps être chauffé au bain d'eau. On constate que, par une chauffe prolongée, le vide ne se maintient pas et que l'on peut recueillir de l'anhydride carbonique. L'expérience terminée, la nacelle est remplie d'un liquide jaune brun qui, par refroidissement, se concrète en cristaux fondant à 52°, solubles dans l'alcool et l'éther, et présentant la composition de la benzylidène aniline C⁶H⁵-CH = Az-C⁶H⁵.

La perte de poids de la nacelle, après la chauffe, satis-

fait d'ailleurs aux exigences de l'équation



3° Si l'on chauffe à feu nu et à la pression ordinaire, dans une capsule de porcelaine, une certaine quantité de phénylglyoxylate d'aniline, il se produit un violent dégagement d'anhydride carbonique, et quand il est terminé il reste une substance visqueuse foncée qui, reprise à l'éther, abandonne des grumeaux amorphes vert olive ne fondant qu'à une température très élevée vers 300° en se décomposant. Cette substance communique à l'alcool une coloration verte en solution étendue ou en couche mince, rouge en solution concentrée. Outre cette substance verte, il reste dans la capsule un sirop jaune rougeâtre qui ne se concrète pas directement, mais qui paraît être cependant constitué par la benzylidène aniline.

4° Si l'on chauffe le sel d'aniline dans un ballon muni d'un tube à distillation sans réfrigérant, on constate comme précédemment le dégagement vers 100° d'anhydride carbonique et la formation d'une huile verte. Mais si l'on continue à chauffer, il passe de l'eau et, à une température de 270°-300°, une huile jaune qui se concrète au sein de l'eau en cristaux fondant à 52°, solubles dans l'éther, l'alcool, le sulfure de carbone : c'est encore de la benzylidène aniline.

I. 0,2144 ont donné 0,1083 d'eau et 0,6718 d'anhydride carboniq.

II. 0,3959 » 0,2077 » 1,2460 »

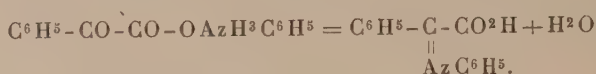
III. 0,2055 d'un échantillon cristallisé à plusieurs reprises dans

l'alcool ont donné 0,1159 d'eau et 0,6427 d'anhydride carboniq.

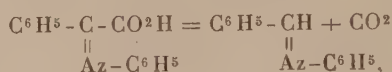
IV. 0,4053 ont donné 27°,7 d'azote à 17° et sous la pression de 756^{mm}.

	Calculé pour C ¹³ H ¹¹ Az.	Trouvé.			
		I.	II.	III.	IV.
C.....	86,19	85,45	85,83	85,29	»
H.....	6,08	5,61	5,82	6,06	»
Az.....	7,73	»	»	»	7.88

Le dégagement de gaz carbonique observé dans ces différentes expériences consécutivement à une perte d'eau et la production finale de benzylidène aniline m'ont amené à penser qu'il se produisait, dans les différents cas, la migration représentée par l'équation

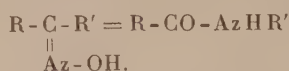


Si à cette équation on a adjoint celle-ci



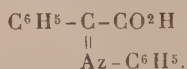
on rend compte des faits observés.

Cette migration, qui choque un peu nos vues sur la rigidité de la structure intramoléculaire, n'est cependant pas plus extraordinaire que la migration que Beckmann a constatée sur les oximes, et qui se traduit par l'équation suivante :



Bien plus, la perte d'une molécule d'eau doit faire accepter plus aisément encore le bouleversement intramoléculaire concomitant.

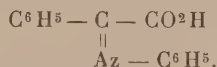
Il était cependant désirable, pour justifier cette vue de l'esprit, d'isoler le terme intermédiaire, l'acide anilphénylglyoxylique



Je n'y suis pas arrivé directement par l'action de la chaleur, mais on a vu précédemment que, par l'action de l'alcool méthylique froid, ainsi que par celle du benzène et du chloroforme chaud, on a obtenu un produit présentant précisément la composition de ce corps. D'après toutes

les vraisemblances, ce produit a bien la structure du terme intermédiaire cherché (1).

Acide anilphénylglyoxylique (phénylimino-phényl-éthanoïque.)



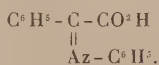
Ce composé est le premier et le plus simple des acides anilés aromatiques. Préparé par l'une quelconque des méthodes indiquées plus haut, c'est un corps blanc cristallisé en aiguilles microscopiques, fondant à 151°-152° en se décomposant.

Il est soluble dans l'alcool méthylique chaud ou dans un excès d'alcool froid; c'est pourquoi il faut éviter un excès

(1) On aurait pu songer à attribuer à ce corps la constitution de l'anilide phénylglyoxylique

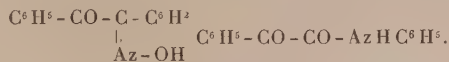


qui est isomère de l'acide anilphénylglyoxylique



Toute incertitude à cet égard s'est trouvée levée par la découverte de l'anilide faite par Beckmann et Koster (*Annales de Liebig*, t. CCLXXIV, p. 9; 1893). Ce corps fond à 63°, tandis que celui dont il s'agit ici fond à 151°-152° en se décomposant; il ne peut donc y avoir confusion.

Beckmann l'a obtenu en réalisant sur la benzylmonoxine la migration qui porte son nom, par le moyen du perchlorure de phosphore



Il l'a obtenu encore en traitant également par le perchlorure de phosphore le phénylglyoxylate d'aniline.

D'autre part, Nef avait également entrepris la synthèse de cette anilide en traitant l'isocyanate de phényle par le chlorure de benzoyle, mais il n'a obtenu ainsi que des produits résineux. Sa méthode lui a, au contraire, fourni l'*o*-toluide (point de fusion 108°) (*Annales de Liebig*, t. CCLXX, p. 315; 1892).

d'alcool méthylique dans sa préparation. Il est également soluble dans l'alcool ordinaire, surtout à chaud.

Il est peu soluble dans l'éther, insoluble dans le chloroforme et le benzène bouillant.

Action de l'eau. — Il est peu soluble dans l'eau froide, mais projeté dans l'eau bouillante il s'y dissout en grande quantité; par refroidissement il se précipite un corps cristallisé qui n'est autre que le phénylglyoxylate d'aniline. L'évaporation de l'eau-mère fournit exclusivement ce sel.

Le produit suinte en effet à 87°-90°, fond à 138°, donne avec l'alcool méthylique la réaction signalée plus haut et enfin fournit à l'analyse les résultats suivants :

- I. 0,3133 de matière donnent 0,1550 d'eau et 0,7926 d'anhydride carbonique.
 II. 0,4743 de matière donnent 24^{cc},9 d'azote à 20° et sous la pression de 754^{mm}.

	Calculé pour	Trouvé.	
	C ¹⁴ H ¹³ AzO ³ .	I.	II.
C.....	69,13	68,99	»
H.....	5,35	5,49	»
Az.....	5,76	»	5,95

Sous l'action de l'eau bouillante, l'acide anilphénylglyoxylique se transforme donc intégralement en phénylglyoxylate d'aniline.

C'est la réaction inverse de celle qui lui a donné naissance, elle explique pourquoi le phénylglyoxylate d'aniline peut être cristallisé dans l'eau bouillante alors que chauffé à sec il suinte en perdant de l'eau déjà vers 87°-90°.

Action des acides. — Il est soluble dans les acides; dans l'acide sulfurique concentré, il se dissout en lui communiquant une coloration jaune verdâtre qui disparaît lorsqu'on étend d'eau, réaction qui paraît appartenir à tous les dérivés de l'acide phénylglyoxylique; il se dissout

également dans l'acide chlorhydrique et, par évaporation, il se dépose un produit cristallisé.

Action des alcalis. — Il se dissout également dans les alcalis; dans la potasse, par exemple, il se forme un sel, l'anilphénylglyoxylate de potassium, mais en outre l'eau agit pour transformer partiellement l'acide en phénylglyoxylate d'aniline et la potasse se substitue ensuite à l'aniline pour donner du phénylglyoxylate de potassium.

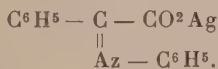
C'est ainsi qu'on peut expliquer l'action de l'azotate d'argent sur une solution neutre faite à froid d'acide anilphénylglyoxylique dans la potasse.

On obtient en effet tout d'abord un précipité blanc prenant peu à peu à l'air une teinte rougeâtre; c'est du phénylglyoxylate d'argent.

I. 0,2599 ont donné 0,1075 d'argent.

Calculé pour	
$C^6H^5 - CO - CO^2 Ag.$	Trouvé.
42,02	41,36

Puis dans les eaux-mères, il se dépose du jour au lendemain, à l'obscurité, des cristaux aciculaires que l'on sèche rapidement sur une plaque poreuse et qui possèdent la composition d'anilphénylglyoxylate d'argent :



I. 0,2866 ont donné 0,0927 d'eau et 0,5021 d'anhydride carbonique.

II. 0,1790 » 0,0708 d'argent.

III. 0,0646 » 0,0205 »

IV. 0,5288 » 18^{cc},2 d'azote à 14° et sous la pression de 752^{mm}.

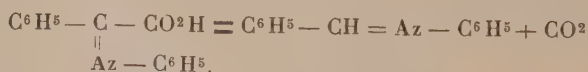
Calculé pour		Trouvé.			
$C^{14}H^{10}AzO^2Ag.$	$C^{14}H^{10}AzO^2Ag + H^2O.$	I.	II.	III.	IV.
C... 50,60	48,00	47,78	»	»	»
H... 3,01	3,43	3,59	»	»	»
Ag.. 32,53	30,86	»	29,76	31,73	»
Az.. 4,22	4,00	»	»	»	4,00

Il est vraisemblable que les écarts d'analyse tiennent à une dessiccation incomplète.

Action de la phénylhydrazine. — Lorsqu'on projette de l'acide anilphénylglyoxylique dans une solution éthérée de phénylhydrazine, non seulement il ne donne pas de précipité, mais il s'y dissout mieux que dans l'éther pur; par évaporation, il reste un sirop visqueux noirâtre dont on n'a pu rien tirer.

L'acide ne semble donc pas donner de phénylhydrazone; on devait s'attendre, d'après sa constitution, à ce résultat négatif.

Action de la chaleur. — Enfin, sous l'action de la chaleur, il se décompose à 151° - 152° en perdant de l'acide carbonique et fournissant exclusivement de la benzylidène-aniline, conformément à l'équation



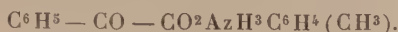
Ici il ne se forme point, comme dans le cas du phénylglyoxylate d'aniline, de matière colorante verte; la décomposition est régulière et quantitative; cette différence d'allure milite également en faveur de la différence de structure des deux composés.

§ 4. — ACTION DE L'ORTHOTOLUIDINE SUR L'ACIDE PHÉNYLGLYOXYLIQUE.

On mélange en proportions équimoléculaires des solutions éthérées d'acide (30^{gr}) et de base (20^{gr}); il se forme

un précipité qu'on essore et qu'on lave à l'éther (28^{gr}).

C'est le phénylglyoxylate d'orthotoluidine



Il fond à 85°-90° en un liquide jaunâtre sans décomposition. Si l'on continue à chauffer, il se dégage de la masse liquide des bulles gazeuses. Simultanément, la coloration change, le liquide est rouge sous une grande épaisseur, bleu en couche mince. A 140°, la décomposition paraît complète, le liquide ne cède plus de gaz; sa coloration est vert foncé.

Ce sel se dissout intégralement dans le benzène bouillant en donnant une liqueur rouge. Par refroidissement, il se dépose presque complètement en jolis cristaux blancs aciculaires qui, essorés et lavés au benzène froid, présentent, lorsqu'on les chauffe, les mêmes apparences que le sel primitif.

I. 0,4742 de substance cristallisée dans le benzène ont donné 22^{cc},9 d'azote à 16°,5 et sous la pression de 753^{mm}.

	Calculé	
	pour	
	$\text{C}^{16}\text{H}^{15}\text{AzO}^3$.	Trouvé.
Az.....	5,44	5,55

Dans le chloroforme, les choses se passent de même; il se forme une solution claire, rouge sous une forte épaisseur ou à une grande concentration, verte dans le cas contraire; puis, par refroidissement ou évaporation, il se dépose des cristaux grenus identiques aux précédents comme composition. Si l'on soumet ces cristaux à la même opération ils ne subissent aucune transformation appréciable. L'alcool méthylique n'exerce aucune action sur le phénylglyoxylate d'orthotoluidine.

On dissout 5^{gr} de ce sel dans 9^{gr} à 10^{gr} d'alcool; la liqueur rougeâtre à reflets verts ne se trouble ni par agi-

tation, ni par frottement; placée dans un dessiccateur, elle fournit par évaporation des cristaux verdâtres identiques aux précédents; les cristaux obtenus, soit dans le chloroforme, soit dans l'alcool méthylique, dissous dans le benzène bouillant, donnent par refroidissement des cristaux blancs aciculaires identiques, à tous égards, avec ceux qu'on obtient directement dans ce dissolvant.

Les méthodes qui permettent de réaliser la transformation du sel d'aniline en acide anilé échouent donc complètement dans le cas du sel d'ortho-toluidine.

Je n'ai pu isoler l'acide *o*-toluylphénylglyoxylique.

Quant à l'action de la chaleur, elle fournit une poudre foncée, bleu noir, qui se dissout dans l'alcool en lui communiquant une belle coloration rouge violette ou bleue suivant la concentration.

Cette coloration disparaît par addition d'ammoniaque, la chauffe ou quelques gouttes d'acide font réapparaître la coloration. Un excès d'acide vire la couleur au rouge orangé.

La solution alcoolique précipite par l'eau en donnant une émulsion mauve qui cède à l'éther une matière colorante verte; la solution alcoolique précipite par le sulfure de carbone qui prend une coloration jaune, tandis que la couche alcoolique reste bleue, légèrement violacée.

§ 5.—ACTION DE LA PARATOLUIDINE SUR L'ACIDE PHÉNYLGLYOXYLIQUE.

On mélange en solution étherée des proportions équimoléculaires de base (13^{gr}) et d'acide (20^{gr}); le mélange effectué, on ne constate aucun échauffement, mais il se fait immédiatement un abondant précipité qu'on essore à la trompe et qu'on lave à l'éther.

On obtient ainsi du premier jet 23^{gr} de phénylglyoxylate de paratoluidine



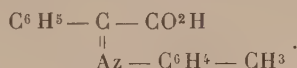
- I. 0,3185 ont donné 0,1759 d'eau et 0,8088 d'anhydride carbonique.
 II. 0,2836 ont donné 0,1580 d'eau et 0,7279 d'anhydride carbonique.

	Calculé pour C ¹² H ¹² AzO ³ .	Trouvé.	
		I.	II.
C.....	70,04	69,84	69,99
H.....	5,83	6,13	6,19

Ce corps suinte à 110°, puis se resolidifie et fond ensuite à 140° en se décomposant.

Il est peu soluble dans l'eau froide (environ 33^{gr} par litre), mais beaucoup plus dans l'eau bouillante (*).

Il se dissout intégralement dans le benzène bouillant et, par refroidissement, il se précipite inaltéré et cristallisé en aiguilles (ces aiguilles suintent à 100° en perdant leur forme cristalline, puis jaunissent et fondent à 152° en se décomposant); mais, si on le fait digérer dans le liquide à l'ébullition, celui-ci ne tarde pas à se troubler; il reste sur un filtre un corps différent, jaune, pulvérulent, fondant à 152°-153°, en se décomposant, sans éprouver jusque-là aucune altération. C'est l'acide *p*-toluylphénylglyoxylique



Si l'on prolonge la chauffe, la transformation est complète. Le chloroforme se comporte de même.

(*) Pour en obtenir de beaux échantillons cristallisés, on le dissout dans l'eau bouillante; par refroidissement, il reste facilement en sur-saturation, comme Rosenstiehl l'a déjà observé pour les sels de paratoluidine, il y a fort longtemps; on ajoute alors un germe qui détermine une cristallisation lente et régulière. Le phénylglyoxylate de paratoluidine ainsi obtenu se conserve indéfiniment tandis que, cristallisé dans le benzène, il se transforme peu à peu en acide toluylphénylglyoxylique.

L'alcool méthylique détermine cette transformation à froid comme dans le cas de l'aniline.

On prend 4^{gr} de sel qu'on pulvérise et l'on y ajoute 6^{gr} d'alcool méthylique : la solution est presque instantanée; la liqueur claire se trouble presque aussitôt et, au bout d'une demi-minute, on a déjà un précipité abondant qui se complète en peu de temps. On filtre, on met le solide sur une plaque poreuse et l'on sèche à l'étuve.

Le produit est jaune pulvérulent et fond à 152°-153°.

Si l'on dissout le phénylglyoxylate de paratoluidine dans l'alcool éthylique froid ou chaud, il ne se dépose rien, mais, par évaporation, on recueille dans les deux cas des cristaux d'acide *p*-toluylphénylglyoxylique.

§ 6. — ACTION DE LA XYLIDINE SUR L'ACIDE PHÉNYLGLYOXYLIQUE.

A une solution éthérée d'acide phénylglyoxylique (20^{gr}), on ajoute en une fois la quantité équivalente de métaxylidine pure (15^{gr}).

Il se fait un précipité qui se redissout immédiatement. La liqueur reste claire et ne trahit aucun échauffement. On agite le mélange en frottant avec une baguette les parois du vase à précipité dans lequel on effectue l'opération. Il se forme alors, aux points frottés, un dépôt cristallin qui amorce la précipitation; celle-ci s'effectue alors très rapidement.

On essore le produit obtenu (20^{gr}) et on le lave avec la plus petite quantité d'éther possible.

Il se présente sous forme d'une poudre blanche d'apparence amorphe, mais qui apparaît sous le microscope polarisant comme parfaitement cristallisée en fines aiguilles donnant de très belles colorations.

Ce corps suinte vers 100° et fond vers 117°-120° en se décomposant : il se produit un vif dégagement gazeux et

il reste une huile jaune qui ne se concrète pas par refroidissement.

Ce corps est le phénylglyoxylate de xylidine



Il se dissout dans le benzène et le chloroforme chauds sans aucune altération; par refroidissement, il se précipite presque intégralement en fines aiguilles blanches.

0,3686 du sel purifié par cristallisation dans le benzène chaud ont donné 0,2193 d'eau et 0,9567 d'anhydride carbonique.

	Calculé pour $\text{C}^{16}\text{H}^{17}\text{AzO}^2.$	Trouvé.
C.....	70,85	70,78
H.....	6,27	6,61

Le phénylglyoxylate de xylidine ne se comporte pas, vis-à-vis de l'alcool méthylique, comme le sel d'aniline, mais comme le sel d'orthotoluidine. Ce corps joue le rôle de dissolvant inactif.

Si l'on effectue, dans un tube à essai, la dissolution du sel dans la plus petite quantité possible d'alcool froid et qu'on agite, même très longtemps, il ne se forme aucun précipité.

On a dissous 6^{gr} de sel dans 50^{gr} d'alcool méthylique (c'est à peu près la quantité minimum qu'il faut pour opérer la dissolution) et l'on a évaporé la solution dans le vide.

Il reste, après évaporation, un agglomérat assez dur de cristaux dont quelques-uns sont très bien formés. Cette matière est encore le sel de xylidine inaltéré.

L'alcool méthylique ne produit donc aucune migration du phénylglyoxylate de xylidine.

§ 7. — ACTION DE LA β -NAPHTYLAMINE
SUR L'ACIDE PHÉNYLGLYOXYLIQUE.

On fait une solution étherée de β -naphtylamine (16^{gr} de base exigent près de 800^{cc} d'éther) et l'on y ajoute l'acide (18^{gr}) : il se fait un précipité qui se redissout tout d'abord, qui persiste ensuite. Pendant toute la durée de l'opération, on agite de façon à obtenir un précipité en poudre très fine. Ce précipité se dépose très vite, on l'essore à la trompe, on le lave avec un peu d'éther et on le sèche entre deux feuilles de papier à filtre.

On obtient ainsi (16^{gr}) une matière blanche, légèrement rosée, suintant à 115°, fondant vers 140° en se décomposant : il reste (après la chauffe) une huile jaunâtre qui ne se concrète pas par refroidissement.

Dans les liqueurs étherées provenant de la préparation, il se dépose peu à peu de petits cristaux bien formés, un peu rougeâtres. Poudre et cristaux sont du phénylglyoxylate de β -naphtylamine



0,2453 de sel pulvérulent ont donné 0,1203 d'eau et 0,6619 d'anhydride carbonique.

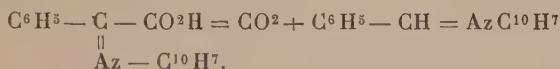
	Calculé pour $\text{C}^{18}\text{H}^{15}\text{AzO}^2$.	Trouvé.
C.....	73,72	73,59
H.....	5,12	5,45

Ce sel se dissout intégralement dans le benzène et le chloroforme chauds; mais, par refroidissement, il se précipite des cristaux d'un corps différent. Ce corps fond à 144° sans suinter auparavant; à cette température, il se décompose en donnant une huile jaunâtre qui se solidifie par refroidissement en un corps blanc fondant à 102°. Il

y a donc eu transformation, sous l'influence du dissolvant chaud, du phénylglyoxylate de β -naphtylamine en acide β -naphtylaminophénylglyoxylique



Sous l'action de la chaleur, cet acide perd une molécule d'acide carbonique et donne la benzylidène β -naphtylamine que Claisen a obtenue par condensation de l'aldéhyde benzoïque avec la β -naphtylamine :



I. 0^{gr},3124 ont donné 0,1447 d'eau et 0,9013 d'anhydride carbonique.

II. 0^{gr},3337 ont donné 15^{cc},9 d'azote à 18°,5 et sous la pression de 762^{mm},

	Calculé pour C ¹⁸ H ¹³ AzO ² .	Trouvé.
C.....	78,54	78,68
H.....	4,72	5,15
Az.....	5,09	5,50

La β -naphtylamine éprouve donc comme l'aniline une migration sous l'action du benzène et du chloroforme chauds; il y a cependant quelques distinctions à observer.

D'abord, la réaction paraît plus rapide et plus complète puisqu'on ne recueille pas de sel proprement dit par refroidissement de solutions chaudes.

En outre, l'acide obtenu dans la transformation se dissout dans le chloroforme et surtout dans le benzène chauds.

L'analogie avec l'aniline est plus complète dans l'action de l'alcool méthylique.

Si l'on dissout le sel dans une très petite quantité

d'alcool et si l'on agite longuement, il se reprecipite un corps blanc qui fond à 145° en se décomposant et fournissant la benzylidène- β -naphtylamine. *C'est l'acide β -naphtylaminophénylglyoxylique.*

§ 8. — ACTION DE L' α -NAPHTYLAMINE
SUR L'ACIDE PHÉNYLGLYOXYLIQUE.

On mélange 8^{gr} d'acide phénylglyoxylique et 7^{gr} d' α -naphtylamine dissoute dans un peu d'éther. Il ne se forme aucun précipité, même si l'on agite en frottant les parois du vase à précipité; on n'observe pas non plus de dégagement de chaleur.

Il ne se passe donc rien d'analogue à ce que l'on observe avec les autres amines primaires : il y a cependant une réaction, mais toute différente et dans laquelle l'oxygène de l'air intervient sans doute; si l'on verse la liqueur dans un large cristalliseur, l'éther s'évapore en même temps que la liqueur verdit.

Finalement il reste un sirop vert foncé, d'où l'éther précipite un solide amorphe vert.

La solution alcoolique est d'un très beau vert : elle teint la soie directement.

Si l'on projette dans la solution alcoolique un grain de potasse, la liqueur verte se transforme en une liqueur rouge qui vire peu à peu en jaune. La matière colorante rouge est soluble dans l'éther. Si l'on acidule la liqueur alcoolique rouge et qu'on étende d'eau pour dissoudre le sel de potassium formé, il se précipite une substance verte.

CHAPITRE IV.

Phénylglyoxylate d'éthyle (phényléthanoloate d'éthyle).



Claisen, qui a préparé la série des éthers de l'acide phénylglyoxylique a donné deux méthodes de préparation :

1° On fait passer un courant de gaz chlorhydrique dans la solution alcoolique de l'acide;

2° On fait passer directement un courant de gaz chlorhydrique dans la solution alcoolique de son nitrile, le cyanure de benzoyle, fortement refroidi; il se fait d'abord un dépôt de chlorhydrate d'ammoniaque que l'on filtre, et l'on se trouve ensuite dans les mêmes conditions que pour le premier procédé.

J'ai opéré d'abord par ces deux méthodes, mais finalement je leur ai préféré la méthode qui m'avait particulièrement réussi pour les éthers de l'acide pyruvique, c'est-à-dire l'éthérification directe.

On fait bouillir pendant deux heures au réfrigérant ascendant, à la pression ordinaire, l'acide phénylglyoxylique dissous dans l'alcool éthylique (un peu plus d'une molécule pour une molécule d'acide); puis on distille au bain-marie dans le vide, en fractionnant avec un tube de Le Bel à trois boules; la température marquée par le thermomètre s'élève jusqu'à 35° (pression de 2^{cm} à 3^{cm}) et il passe de l'alcool aqueux. La distillation cesse complètement au bout d'un certain temps. On enlève le tube à boules et l'on continue la distillation à feu nu dans un ballon à col court.

L'éther passe alors à une température presque fixe :

160°, pression.....	5,5 ^{cm}
158 » 	4
156 » 	3

sans qu'une élévation de pression (diminution du vide) trahisse de décomposition notable; cependant, par refroidissement de l'éther distillé, on observe un léger dépôt d'acide benzoïque cristallisé en longues aiguilles. On peut sans inconvénient redistiller une seconde fois.

L'éther ainsi obtenu est un liquide jaune, d'odeur très agréable, rappelant celle du salicylate de méthyle.

On l'a analysé et cryoscopé.

Analyse :

0^{gr},3411 ont donné 0,1775 d'eau et 0,8269 d'anhydride carbonique.

	Calculé pour C ¹⁰ H ¹⁰ O ² .	Trouvé.
C.....	67,41	66,12
H.....	5,62	5,78

Cryoscopie dans l'acide acétique :

Poids d'acide employé.....	54 ^{gr} ,8	
Poids d'éther.....	1 ^{gr} ,85	
Température de congélation.	{ Avant. 16°,22 Après. 15°,45	
Abaissement		0°,77
M.....	171	Calculé.. 178

Le phénylglyoxylate d'éthyle donne la réaction de Claisen; on en dissout une goutte dans un tube à essai plein de benzène; une prise prélevée dans cette solution donne avec l'acide sulfurique concentré une belle coloration rouge pourpre.

Action de l'aniline sur le phénylglyoxylate d'éthyle.

1° Si l'on mélange sans dissolvant des proportions équimoléculaires des deux liquides, on constate un échauffement sensible, mais beaucoup moins violent que pour le pyruvate d'éthyle : on peut opérer très rapidement le mélange. Dès qu'il est effectué, tout se prend en une masse solide qu'on agite énergiquement, et qu'on broie avec un peu d'éther qui ne la dissout pas outre mesure; la matière est au contraire beaucoup plus soluble dans l'alcool froid. On essore à la trompe et on lave à l'éther.

Le produit obtenu suinte vers 93° et fond vers 130° en se décomposant.

Soumis à une chauffe prolongée avec le benzène, il reste sur le filtre, non plus le corps primitif, mais un corps fondant à 151°, en se décomposant sans suinter auparavant; par refroidissement du liquide filtré, il se dépose quelques paillettes d'un corps présentant l'apparence et les propriétés du phénylglyoxylate d'aniline (action de la chaleur et de l'alcool méthylique).

Le chloroforme paraît agir comme le benzène.

Le produit resté sur le filtre et fondant à 151°-152° n'est autre que l'acide anilphénylglyoxylique.

I. 0^{gr},7993 ont donné 43^{cc},1 d'azote à 14° et sous la pression de 752^{mm}.

II. 0^{gr},5297 » 29^{cc},0 » 15°,5 et sous la pression de 759^{mm}.

	Calculé pour C ¹⁴ H ¹¹ Az O ² .	Trouvé.	
		I.	II.
Az.	6,22	6,33	6,38

En sorte qu'il semble s'être produit dans la réaction du phénylglyoxylate d'aniline qui, par ébullition avec le benzène, s'est transformé en acide anilphénylglyoxylique.

2° On recommence l'opération précédente sur 25^{gr} de résidus de préparation du phénylglyoxylate d'éthyle; le lendemain tout est pris en masse; on broie avec de l'éther, on essore et on lave à l'éther.

Le solide est dissous rapidement dans le benzène bouillant; par refroidissement, il se dépose sous forme d'une masse cristalline aciculaire qui, par essorage, se prend en un feutre soyeux à l'éclat argenté.

Le produit suinte à 90° et fond à 138° en se décomposant; il donne avec l'alcool méthylique la réaction du phénylglyoxylate d'aniline. C'est donc encore du phénylglyoxylate d'aniline.

3° On verse, dans 200^{gr} de benzène, 18^{gr} d'aniline et 37^{gr} de phénylglyoxylate d'éthyle; la température s'élève très légèrement, mais il ne se fait tout d'abord aucun précipité; au bout de quelques minutes, en frottant avec une baguette les parois du vase à précipité, il commence à se précipiter quelques cristaux et tout se prend peu à peu en une bouillie cristalline. On l'essore et on le lave avec un peu de benzène. (Rendement : 14^{gr}.)

Le produit obtenu suinte vers 77° et fond vers 135°-140° en se décomposant; un échantillon lavé à l'éther et séché offre les mêmes apparences.

0^{gr},2621 du produit lavé à l'éther donnent 0,1306 d'eau et 0,6631 d'anhydride carbonique.

	Calculé	
	pour	
	C ¹⁴ H ¹³ AzO ³	
	phénylglyoxylate	
	d'aniline.	Trouvé.
C.....	69,13	69,00
H.....	5,34	5,54

Le corps dissous dans le chloroforme se dépose presque immédiatement en une bouillie blanche qu'on sèche sur une assiette poreuse à 70°. Le solide obtenu ne suinte

plus avant 146°, température à laquelle il se décompose.

0,87,3305 donnent 0,1579 d'eau et 0,9037 d'anhydride carbonique.

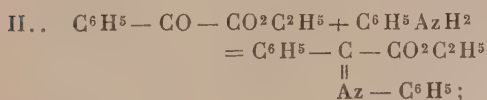
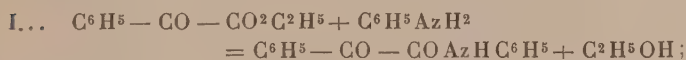
	Calculé pour C ¹⁴ H ¹¹ AzO ²	
	acide anilphénylglyoxylique.	Trouvé.
C.....	74,66	74,57
H.....	4,88	5,30

Dans cette réaction, il semble encore s'être produit du phénylglyoxylate d'aniline qui se transforme dans le chloroforme en acide anilphénylglyoxylique.

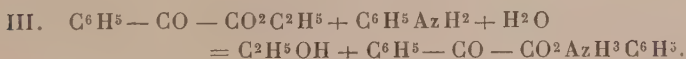
4° On a enfin recommencé la réaction en solution éthérée, mais les résultats ont été moins nets, tant au point de vue des propriétés du corps obtenu (action de la chaleur et de l'alcool méthylique) que de ses analyses.

D'après les trois premières expériences on serait amené à cette conclusion très paradoxale, que *le phénylglyoxylate d'éthyle donne avec l'aniline le phénylglyoxylate d'aniline*.

Il était permis de s'attendre à une des réactions suivantes :



tandis qu'il semble se produire :



Cette réaction est entièrement contraire aux idées reçues; de plus, la dernière expérience nous laisse des doutes : cela paraît suffisant pour formuler des réserves, qu'une étude plus complète permettra sans doute de dissiper.

CONCLUSIONS.

Dans cette suite de recherches, je suis arrivé aux résultats suivants :

CHAPITRE I.

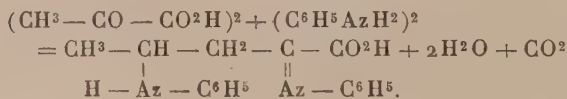
J'ai préparé, pour la première fois, l'acide pyruvique en tout état de pureté, sous la forme d'un acide cristallisable fondant dans le voisinage de 14°.

J'ai montré que dans l'action des bases aromatiques primaires sur ce corps en solution étherée, il se forme simultanément, dans des proportions relatives, à la vérité fort différentes pour les diverses amines, trois types de corps que j'ai isolés, purifiés, et dont j'ai donné le critérium de pureté.

Les trois chefs de file de ces types de composés avaient déjà été obtenus d'autre manière par Böttinger. Celui-ci avait fixé la composition et la constitution de deux d'entre eux : l'acide anilpyruvique et l'acide aniluvitonique.

J'ai montré que les homologues de l'acide anilpyruvique donnent une réaction colorée intéressante avec l'acide sulfurique concentré et que les homologues de l'acide aniluvitonique s'obtiennent quantitativement à partir des premiers par l'action de l'alcool chaud.

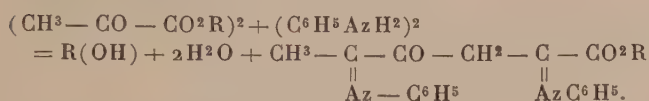
Quant au troisième type de composés, sur la composition desquels je ne suis pas complètement d'accord avec Böttinger, je le suppose dû à la réaction suivante :



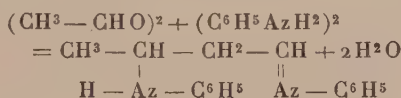
CHAPITRE II.

J'ai préparé les éthers de l'acide pyruvique, la plupart pour la première fois et par l'application de la méthode d'éthérification directe dont j'ai montré, par de nombreux exemples l'efficacité et l'aptitude à donner des produits exempts de condensation.

Ces éthers se combinent aux bases aromatiques conformément à l'équation suivante :



Cette réaction, que l'on peut rapprocher de la précédente et de celle observée par Miller et Plöchl pour l'aldéhyde ordinaire,



constitue comme celles-ci la soudure de deux molécules à chaîne linéaire; elle donne donc ainsi un nouvel exemple de la formation très rarement observée d'une chaîne en C^6 à partir de deux chaînes en C^3 . Elle montre l'aptitude des dérivés pyruviques à se prêter aux condensations les plus diverses en même temps que celle de l'aniline à les produire.

CHAPITRE III.

L'acide phénylglyoxylique donne avec les bases aromatiques primaires de véritables sels, s'écartant en cela de l'acide pyruvique, pour lequel je n'en ai jamais isolé.

Mais sous l'influence des alcools, de l'alcool méthylique notamment, pour lequel l'expérience revêt une forme très curieuse, les sels éprouvent par perte d'eau une migration

remarquable : le sel d'aniline, par exemple, se transforme en acide anilé.

J'ai ainsi obtenu le premier des acides anilés aromatiques.

J'en ai donné d'autres modes de production et j'ai étudié la réaction pour les bases homologues de l'aniline ; l' α -naphtylamine se singularise par son action sur l'acide phénylglyoxylique comme sur l'acide pyruvique.

CHAPITRE IV.

Le phénylglyoxylate d'éthyle semble réagir sur l'aniline en donnant, par une réaction tout à fait en dehors des idées reçues, du phénylglyoxylate d'aniline.

Cette réaction, avant d'être définitivement acceptée, sera soumise à une nouvelle étude.

Enfin, comme conclusion générale de ces recherches :

En aucun cas, je n'ai pu constater de manifestations isomériques analogues à celles rencontrées pour les oximes

et les hydrazones par suite de l'existence du groupe $\begin{array}{c} \text{--C--} \\ \parallel \\ \text{Az--} \end{array}$
dans la molécule $\begin{array}{c} \text{R--C--R'} \\ \parallel \\ \text{Az--R.} \end{array}$

Vu et approuvé :

Paris, le 18 juillet 1895.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,
G. DARBOUX.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 18 juillet 1895.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,
GRÉARD.

TABLE DES MATIÈRES.

	Pages.
INTRODUCTION.....	I
CHAPITRE I. — ACIDE PYRUVIQUE.	
§ 1. Action des bases aromatiques sur l'acide pyruvique. Historique. Généralités.....	11
§ 2. Préparation de l'acide pyruvique.....	26
§ 3. Action de l'aniline sur l'acide pyruvique.....	31
§ 4. » la paratoluidine sur l'acide pyruvique.....	40
§ 5. » l'orthotoluidine sur l'acide pyruvique.....	43
§ 6. » la xylidine sur l'acide pyruvique.....	46
§ 7. » la β -naphtylamine sur l'acide pyruvique.....	48
§ 8. » l' α -naphtylamine sur l'acide pyruvique.....	50
CHAPITRE II. — ÉTHERS DE L'ACIDE PYRUVIQUE.	
§ 1. Généralités.....	51
§ 2. Pyruvate d'éthyle.....	53
§ 3. » d'isoamyle.....	63
§ 4. » d'amyle actif.....	66
§ 5. » d'allyle.....	68
§ 6. » de benzyle.....	70
CHAPITRE III. — ACIDE PHÉNYLGLYOXYLIQUE.	
§ 1. Généralités.....	72
§ 2. Préparation.....	75
§ 3. Action de l'aniline sur l'acide phénylglyoxylique.....	77
§ 4. » la paratoluidine sur l'acide phénylglyoxylique.....	88
§ 5. » l'orthotoluidine sur l'acide phénylglyoxylique.....	90
§ 6. » la xylidine sur l'acide phénylglyoxylique....	92
§ 7. » la β -naphtylamine sur l'acide phénylglyoxylique.....	94
§ 8. Action de l' α -naphtylamine sur l'acide phénylglyoxylique.....	96
CHAPITRE IV. — PHÉNYLGLYOXYLATE D'ÉTHYLE.....	97
CONCLUSIONS.....	102

SECONDE THÈSE.

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Applications de la Spectroscopie à l'Astronomie.

Vu et approuvé :

Paris, le 18 juillet 1895.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,
G. DARBOUX.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 18 juillet 1895.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,
GRÉARD.

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS ET FILS,
22353 Quai des Grands-Augustins, 55.

21.